

Série A n° 3.218
N° d'ordre 4.090

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

René CLÉMENT

Première THÈSE : Contribution à l'étude de la préparation et des propriétés d'esters β -cétoniques de poids moléculaire élevé et de certains de leurs dérivés.

Deuxième THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 14 Juin 1956, devant la Commission d'examen.

JURY :

MM. LUCAS	Président
NORMANT	} Examineurs
CHAMPETIER	

PARIS 1957

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

René CLÉMENT

Première THÈSE : Contribution à l'étude de la préparation et des propriétés d'esters β -cétoniques de poids moléculaire élevé et de certains de leurs dérivés.

Deuxième THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 14 Juin 1956, devant la Commission d'examen.

JURY :

MM. LUCAS	Président
NORMANT	} Examineurs
CHAMPETIER	

PARIS 1957



Faculté des Sciences de l'Université de Paris

Doyen J. PÉRÈS.

Professeurs.

MM. G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	MM. THELLIER	T	Physique du Globe.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	AUDUBERT.....	T	Electrochimie.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	GRIVET	T	Radioélectricité.
JOB	T	Chimie générale.	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
			DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des nombres.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	QUELET	T	Chimie organique.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	JUNG	T	Pétrographie.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	TRILLAT.....	T	Microscopie et diffraction électronique.
J. BOURCART	T	Géographie Physique et Géologie dynamique.	WIEMANN.....	T	Chimie organique structurale.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.
GRASSE.....	T	Evolution des êtres organisés.	VASSY		Physique de l'atmosphère.
PREVOST.....	T	Chimie organique.	DESTOUCHES		Théories physiques.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
WYART.....	T	Minéralogie.	HOCART.....	T	Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.	J. P. MATHIEU ..	T	Physique (P.C.B.).
MANGENOT	T	Biologie végétale.	COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P.C.B.).
P. AUGER	T	Physique quantique et relative.	MAY.....		Biologie animale (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et intégral.
PIVETEAU	T	Géologie.	FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
FAVARD	T	Mécanique générale.	SCHWARTZ	T	Méthode mathématique de la Physique.
COULOMB	T	Physique du Globe.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.).	MALAVARD	T	Aviation.
MM. CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
P. DRACH	T	Zoologie.	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
KASTLER	T	Physique.	BENARD.....	T	Chimie (P.C.B.).
EPHRUSSI	T	Génétique.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
RIVIERE	T	Géologie (S.P.C.N.).	GELOSO		Chimie (S.P.C.N.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
LUCAS.....	T	Recherches physiques.	ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée
ARNULF	T	Optique appliquée.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
M. MORAND	T	Physique.	CHADEFAUD		Botanique.
SOLEILLET	T	Physique.	DESTRIAU		Physique (M.P.C.).
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	M ^{lle} LE BRETON.....		Physiologie générale.
DANJON	T	Astronomie.	MM. SALEM		Mathématiques générales.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	LELONG.....	T	Mathématiques générales.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.
JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
PETIT.....	T	Biologie maritime.	FRANÇON.....		Physique (M.P.C.).
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GALLIEN.....	T	Embryologie.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).	PISOT	T	Calcul des probabilités.
DE CUGNAC		Biologie Végétale (P.C.B.).	ROCH (E.).....		Géologie.
			SCHATZMANN.....		Astrophysique.
			TERMIER.....	T	Paléontologie stratigraphique.
			ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
			JOLIOT.....	T	Physique nucléaire et radio activité.

Secrétaire général..... C. MONIER.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire du Centre National de la Recherche Scientifique à Bellevue, sous la Direction de M. le Professeur G. Champetier, Directeur du Laboratoire.

Qu'il me soit permis de le remercier de la sollicitude qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie également M. Petit, Sous-Directeur du Laboratoire, de l'attention bienveillante qu'il a apportée à mes recherches et de ses conseils éclairés.

Ma tâche a été grandement facilitée par l'ambiance de sympathie et d'amicale collaboration qui règne au Laboratoire.

Mes remerciements iront également au Centre National de la Recherche Scientifique grâce à qui ce travail a pu être mené à bien.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552418_0044

*A Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER,
En témoignage de toute ma gratitude.*

A mes Parents.

Préparation et propriétés d'esters β -cétoniques de poids moléculaire élevé et de certains de leurs dérivés⁽¹⁾

par R. CLÉMENT,

Licencié ès Sciences.

Les expériences décrites appliquent la condensation de Claisen aux esters de divers acides aliphatiques, à poids moléculaire élevé.

On étudie d'abord la condensation du stéarate d'éthyle, en cherchant à améliorer les conditions expérimentales. Le meilleur catalyseur est l'éthylate de sodium, préparé au sein du milieu réactionnel à partir de l'hydruure correspondant.

Cette méthode de condensation a été étendue avec succès aux esters non saturés. Par saponification des produits obtenus, on prépare diverses cétones symétriques polyéniques. Les esters β -cétoniques polyéniques présentent des propriétés siccatives intéressantes.

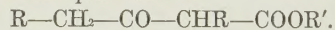
Enfin, la condensation du sébaçate de diéthyle s'effectue suivant le même mécanisme, sans cyclisation. Par saponification des produits polymérisés, puis réduction, on obtient des diacides linéaires α, ω saturés dont la condensation avec l'hexaméthylène diamine donne naissance à des polyamides tridimensionnels.

I. - INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années, la chimie des composés macromoléculaires a connu une extension considérable qui a conduit les chercheurs à exploiter les ressources variées qu'offre la chimie des corps polyfonctionnels.

L'idée directrice de ce travail a été la recherche des applications possibles, dans ce domaine macromoléculaire, d'une réaction de condensation des esters aliphatiques connue sous le nom de condensation de Claisen. A

partir d'un ester RCH_2-COOR' , cette réaction conduit à un ester β -cétonique ramifié :



Les fonctions initialement portées par le radical R se trouvent ainsi doublées dans la molécule condensée, d'où la polyfonctionnalité de l'ester β -cétonique.

Si le radical R est éthylénique, nous aurons formation d'une molécule polyénique. En particulier, dans la condensation des esters d'acides gras provenant d'huiles naturelles siccatives, le produit pourra présenter des phénomènes de polymérisation ou d'autoxy-polymérisation dont les mécanismes seront comparables à ceux des huiles siccatives. Un brevet américain de Virgil Hansley, paru en 1944 [1], attribue à ces composés portant deux radicaux non saturés une siccativité comparable à

(1) Thèse présentée le 14 juin 1956 à la Faculté des Sciences de Paris.

celle du triester glycérique correspondant, qui comporte trois radicaux semblables et paraît à priori beaucoup plus susceptible de se polymériser. Ces huiles obtenues par condensation des esters fourniraient des films d'une dureté supérieure à celle des films du triester glycérique correspondant. De plus, la mobilité de l'hydrogène lié au carbone situé en α de la fonction ester permettrait d'envisager la formation de dérivés de substitution, encore plus remarquables du point de vue siccatif.

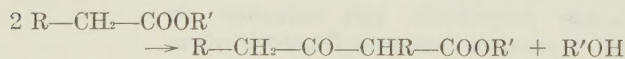
Notre intention était également d'étudier le cas où le radical R de l'ester porte une autre fonction ester susceptible de se condenser également. En particulier, la condensation d'un diester aliphatique linéaire α, ω devrait, en l'absence de cyclisation, se poursuivre en chaîne pour aboutir à un polyester polycétonique. Après saponification et décarboxylation, nous pourrions normalement envisager la formation de diacides linéaires α, ω polycétoniques, de poids moléculaire élevé. Ces acides pourraient être employés à la préparation de nouveaux types de polyamides.

En dehors de l'étude de ces composés, il était également intéressant de chercher à exploiter une propriété générale des esters β -cétoniques : l'action de la potasse en solution alcoolique sur ceux-ci conduit à la cétone symétrique $R-CH_2-CO-CH_2-R$. Ce procédé peut constituer une méthode de préparation des cétones symétriques différente de la méthode classique de Piria, le produit de départ étant, comme dans cette dernière, l'acide $R-CH_2-COOH$.

II. - GENERALITES ET TRAVAUX ANTERIEURS

Mécanisme de la condensation.

La formation de β -céto-esters par condensation de Claisen résulte de l'élimination, en présence d'agents alcalins, d'une molécule d'alcool entre deux molécules d'ester.



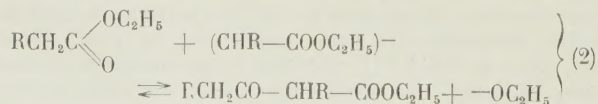
La réaction de condensation peut intervenir entre deux esters différents, ou entre des esters α -substitués, à la condition que l'un des deux au moins possède un hydrogène libre sur le carbone situé en α de la fonction ester.

Dans le mécanisme de la réaction, on peut distinguer plusieurs phases d'équilibres, comportant des échanges ioniques [2] où interviennent l'ester RCH_2-COOR' et la base BH :

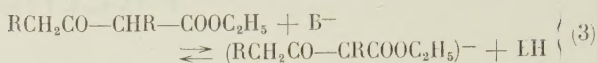
1° Ionisation de l'ester, avec résonance probable entre deux structures :



2° Condensation avec une molécule d'ester non ionisé :



3° Ionisation du β -céto-ester formé :



Il est possible en fait d'isoler l'ester et le β -céto-ester sous la forme de leurs dérivés α -sodés.

Catalyse de la réaction.

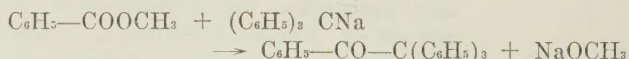
Les agents de condensation fortement ionisés, le triphénylméthylsodium par exemple, déplacent suffisamment l'équilibre (1) dans le sens de la formation de l'ion ester pour que le β -céto-ester soit produit par le jeu de la seule réaction (2). En utilisant des agents moins ionisés, l'ester est incomplètement ionisé et la réaction (3) intervient alors en créant un déplacement d'équilibre qui favorise la condensation.

De nombreux agents de condensation ont été essayés [2]. Les plus fréquemment cités sont : parmi les ionisants actifs, le triphénylméthylsodium [8] ; parmi les ionisants moins énergiques, les alcoolates de sodium [3], le sodium, les hydrures et amidures alcalins, ainsi que certains magnésiens tels que le bromure de mésitylmagnésium.

Conformément aux réactions d'échange vues ci-dessus la quantité théorique d'agent de condensation entrant en jeu est d'une molécule pour deux molécules d'ester. Mais les rendements sont améliorés par l'emploi d'une et même deux molécules de catalyseur par molécule d'ester.

Réactions secondaires.

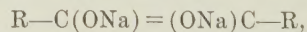
On obtient d'une manière générale les produits résultant de l'action de l'agent de condensation sur la fonction ester. L'éthylate de sodium forme un composé d'addition, l'amidure de sodium conduit à une amine, les magnésiens à un carbinol. Cependant, pour certains magnésiens substitués, cette dernière réaction semble négligeable. Le triphénylméthylsodium agit parfois pour donner une cétone, par exemple :



Le sodium donne naissance à des acyloïnes



et à des dicétones $R-CO-CO-R$, réaction connue sous le nom de condensation de Bouveault et Locquin. Il y a formation de l'enediolate

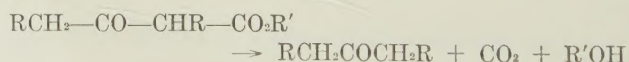


hydrolysé en acyloïne, facilement oxydable en dicétone.

Il peut y avoir formation de cétones cycliques, si l'ester possède un hydrogène activé en δ ou ϵ .

D'autre part, les esters β -cétoniques sont facilement hydrolysables. Ils peuvent subir :

— En milieu basique concentré, l'hydrolyse cétonique :



— En milieu basique dilué, l'hydrolyse acide :



Travaux antérieurs.

La plupart des références bibliographiques concernant cette réaction se limitent, dans la série aliphatique, à l'étude de la condensation de l'acétate d'éthyle et de ses homologues immédiatement supérieurs. Dans ce cas, le catalyseur généralement employé est l'éthylate de sodium. Le rendement varie de 75 % pour l'acétate d'éthyle à 40 % pour le butyrate, lorsqu'on opère par chauffage à reflux à la température de distillation de l'ester.

A partir du valérate d'éthyle, la condensation par cette méthode s'effectue difficilement. Pour les termes supérieurs [3], la condensation doit se faire sous vide, sur la masse ester-éthylate de sodium, pour éliminer l'alcool formé, ce dernier agissant sur les équilibres pour limiter la réaction. Des travaux antérieurs de Briese et Mac Elvain montrent de plus qu'en présence d'alcool, il y a surtout formation de la cétone symétrique correspondante [4].

Mac Elvain et ses collaborateurs [3] ont préparé de la sorte une série de β -céto-esters, avec des rendements de 75 à 80 %, à partir des esters d'acides aliphatiques possédant de 5 à 14 atomes de carbone. Aucune description n'est faite sur la condensation d'esters supérieurs. Cette méthode exige un temps de réaction de 4 à 8 heures à une température d'au moins 140°C. Nous verrons par la suite qu'à cette température, le β -céto-ester subit un commencement de décomposition. Mac Elvain signale d'ailleurs la présence de cétones. Les produits obtenus sont fractionnés par distillation sous vide poussé.

Mac Aller et Horwin [5], en 1946, utilisant le chlorure de tertiobutylmagnésium en solution étherée, condensent le myristate d'éthyle. Tout en signalant la formation intermédiaire de β -céto-ester, ils se proposent la préparation de la myristone. Le rendement est de 35 %.

Spielman et Schmidt, en 1937, citent [6] la préparation du stéaroylstéarate d'éthyle. Le catalyseur employé est le bromure de mésoitylmagnésium. L'opération, également menée à température ambiante en solution étherée, donne un produit cristallisant dans l'acétone, point de fusion 48-49°C. Le rendement est de 27 %. La formation par hydrolyse de stéarone, fondant à 88-89°C, authentifie le produit obtenu. Le β -céto-ester est soluble dans le benzène et l'éther sec.

Enfin, un brevet américain, publié en 1956 par Virgil Hansley [7], signale la préparation du stéaroylstéarate de méthyle en utilisant l'hydrure de sodium comme catalyseur. Hansley opère à 130-140°C durant 5 heures. Il obtient un produit cristallisé donnant par hydrolyse la stéarone.

Tous ces travaux concernent la condensation des esters saturés.

Le même Hansley est le seul à avoir envisagé la condensation des esters aliphatiques supérieurs non saturés. Ceci fait l'objet d'un brevet [1], de caractère surtout industriel, où Hansley passe en revue une série de préparations, donnant des produits très siccatifs, par condensation des esters d'acides gras extraits d'huiles

de soja, de poisson, d'huile de lin ou de bois de Chine. Il n'est donné aucune analyse ou description des produits formés.

Conclusions.

L'étude bibliographique ne nous apporte donc pas de solution positive quant à l'emploi d'un catalyseur particulier pour la condensation des esters des acides gras supérieurs.

L'utilisation de l'éthylate de sodium, d'un très bon rendement dans la condensation des premiers termes des esters de la série aliphatique, n'a pas été mentionnée dans le cas qui nous préoccupe. Lorsque d'autres agents de condensation ont été utilisés pour la préparation de β -céto-esters supérieurs, les rendements obtenus étaient faibles.

Les propriétés physiques et chimiques des β -céto-esters supérieurs sont également imprécises. Par exemple, les points de fusion relevés pour l' α -stéaroylstéarate d'éthyle sont divergents : 48-49°C selon Mac Aller [5], 28-29°C selon Froesch et Harlass [9].

La condensation des diesters semble n'avoir été envisagée que dans l'intention de préparer des produits de cyclisation [10].

Les rendements, excellents avec le succinate ou l'adipate d'éthyle, tombent à zéro avec l'azélate et le sébagate d'éthyle. L'étude des produits obtenus dans ces derniers cas n'a pas été faite par les auteurs.

III. - CONDENSATION DU STEARATE D'ETHYLE EN PRESENCE DE DIVERS AGENTS DE CONDENSATION

Devant l'insuffisance des renseignements recueillis dans la bibliographie, il nous a paru utile d'expérimenter les différentes méthodes proposées et d'étudier l'action des principaux catalyseurs cités, en cherchant d'abord à opérer la condensation sur le stéarate d'éthyle. Il nous était assez facile d'obtenir cet ester à l'état pur et il possédait sur les esters insaturés l'avantage de donner des composés solides à point de fusion relativement élevé, plus faciles à purifier par recristallisation. Nous pouvions aussi contrôler les quelques données physiques relevées ne se rapportant qu'aux dérivés stéariques.

Etant donnée la similitude de structure, nous pensions ensuite pouvoir étendre la méthode aux cas qui nous intéressent : condensation des esters aliphatiques non saturés de poids moléculaire atteignant ou dépassant 300, et éventuellement condensation des diesters linéaires α , ω .

Méthode d'isolement des produits de la réaction.

La séparation des constituants du produit brut de condensation, comprenant principalement : stéarate d'éthyle, acide stéarique, α -stéaroylstéarate d'éthyle et stéarone, ne peut se réaliser par distillation sous pression

réduite, la décomposition de l' α -stéaroylstéarate d'éthyle commençant vers 140°C, température inférieure à celle de distillation du stéarate d'éthyle sous une pression de 0,2 mm Hg.

Le fractionnement par cristallisation sélective dans divers solvants n'a jamais donné de bons résultats. Les entraînements restent toujours importants et les séparations sont peu nettes en raison de la prépondérance de la fonction carbure d'hydrogène dans les divers composés.

Nous avons alors fait appel à la chromatographie par absorption et élution sur une colonne d'alumine.

L'alumine utilisée est une alumine commerciale activée au carbonate de sodium. Celle-ci est traitée par l'acide chlorhydrique en léger excès, puis lavée à l'eau jusqu'à élimination des ions chlore (contrôlée au nitrate d'argent) et séchée à l'étuve à 105°C. Cette alumine s'étant révélée trop active pour les séparations que nous avions à effectuer, nous avons procédé à un nouveau traitement de l'alumine au four à moufle à 500°C.

Dans ces conditions, le rendement total de la chromatographie après élution est de l'ordre de 90-95 % pour des échantillons de 10 à 15 g. La quantité d'alumine servant de support chromatographique est alors 200 à 300 g. Le diamètre de la colonne est de 2,5 à 3,5 cm. Dans certains cas, nous avons dû procéder à une seconde chromatographie pour séparer les constituants de quelques fractions. La chromatographie effectuée dans des colonnes de 1,5 cm de diamètre sur des échantillons de 1 g environ permet une séparation beaucoup plus efficace des constituants.

Les solvants d'élution généralement employés sont, par ordre de passage : éther de pétrole (fraction hexanes), benzène, acétone, alcool et, dans certains cas, acide acétique.

L'analyse des fractions a été menée en déterminant l'indice de saponification (nous signalons, dans le chapitre « Propriétés de l' α -stéaroylstéarate d'éthyle », les réactions de saponification des β -céto-esters), l'indice d'acide, les points de fusion, ainsi que l'analyse élémentaire de ces produits.

Préparation du stéarate d'éthyle.

Nous utilisons comme matière première l'huile de lin, composée en majeure partie d'acides saturés ou non, à 18 atomes de carbone. L'hydrogénation de l'huile à l'autoclave à 150°C, sous une pression à froid de 100 kg d'hydrogène, en présence de nickel Raney, conduit à la tristéarine presque pure (indice d'iode = 2) d'où nous extrayons l'acide stéarique par saponification et acidification des savons.

L'ester éthylique est obtenu par action de 500 cm³ d'alcool absolu sur 250 g d'acides gras, en présence de 3 cm³ d'acide sulfurique, le tout en solution dans 2 litres de benzène à l'ébullition.

Le ballon est surmonté d'une colonne à plateaux en verre qui permet d'éliminer l'eau formée pendant l'estérification, par distillation de l'azéotrope ternaire eau-alcool-benzène. L'excès d'alcool est éliminé par distillation de l'azéotrope alcool-benzène et la solution benzénique est lavée à l'eau jusqu'à neutralité.

L'ester obtenu après distillation du benzène présente un indice d'acide inférieur à 0,5. Après distillation frac-

tionnée sous pression réduite, nous recueillons le stéarate d'éthyle.

Point de fusion 33-34°C.

Ebullition 220°C sous 16 mm Hg.

Indice d'iode 0,5.

Action de l'éthylate de sodium.

Suivant l'indication des auteurs [3] qui ont étudié la condensation des esters dérivés des acides à 6 ou 12 atomes de carbone, nous avons d'abord opéré sans solvant et sous vide pour éliminer l'alcool formé.

L'éthylate de sodium a été préparé par action du sodium sur l'alcool absolu en solution dans du xylène anhydre. Après plusieurs tentatives, l'alcool absolu a été obtenu à partir de l'alcool à 95° et mélangé au benzène dans la proportion de deux litres d'alcool pour un litre de benzène. Après rectification sur une colonne à plateaux et distillation de l'azéotrope ternaire eau-alcool-benzène, puis de l'azéotrope binaire alcool-benzène, l'alcool absolu distille. Le produit obtenu ne bleuit pas le sulfate de cuivre anhydre.

L'ester (29,5 g) est ajouté dans les proportions d'une molécule par molécule d'éthylate de sodium et le xylène doucement distillé en début de réaction.

Un essai effectué avec le myristate d'éthyle s'est déroulé avec succès dans de bonnes conditions. Avec le stéarate d'éthyle, nous nous sommes heurtés à de grandes difficultés pour homogénéiser le mélange, qui se prend en masse après le départ de xylène. Il est nécessaire d'élever la température à 200°C sous une pression de 15 mm Hg. Après 3 heures de réaction, 6,5 g d'ester ont distillé, sur un total de 29,5 g.

Le produit restant dans le ballon, dissous dans le xylène à chaud, est traité par l'acide acétique en excès pour détruire les dérivés sodés formés, lavé à l'eau jusqu'à neutralité et extrait par distillation du xylène sous vide.

Le produit brut est fortement coloré. Les quantités de stéarone et d'acide stéarique formées sont très importantes. Nous avons dû abandonner cette méthode en raison de la température élevée qu'elle nécessitait.

Nous avons alors effectué plusieurs essais en milieu xylénique à la température d'ébullition de ce solvant, en faisant varier la durée du chauffage de 3 à 11 heures et en procédant en cours de réaction à des distillations partielles du xylène pour entraîner l'alcool formé.

Les résultats ont été médiocres, le rendement en β -céto-ester n'atteignant pas 40 %. Une grosse fraction du stéarate d'éthyle n'a pas réagi et nous observons toujours la formation importante d'acide stéarique (10 à 15 %) et de stéarone.

Action de l'amidure de sodium.

L'amidure et le stéarate d'éthyle, en mélange équimoléculaire, sont chauffés dans le xylène à la température d'ébullition de ce dernier. En faisant varier le temps de réaction, nous avons obtenu le meilleur rendement après 8 heures de chauffage à 138-140°C. Le produit brut est fortement coloré et contient de nombreux produits intermédiaires, en particulier de la stéarone et certains composés mal identifiés.

Action du chlorure de tertibutylmagnésium.

Le magnésien se prépare assez facilement. La réaction est lente à démarrer, mais se poursuit fort bien.

Deux essais sont effectués : l'un à température ambiante, l'autre à la température d'ébullition de l'éther, en mettant en contact 30 g d'ester (environ 0,1 mole) avec 0,15 mole de magnésien.

La condensation observée est pratiquement nulle à froid. Après 4 heures de contact à la température d'ébullition de l'éther, le fractionnement permet de recueillir 80 % d'ester n'ayant pas réagi et 17 % d'une fraction cireuse d'où, après saponification et recristallisation des insaponifiables dans le xylène, puis dans l'alcool, nous avons pu isoler de la stéarone impure, le reste étant vraisemblablement constitué par le carbinol résultant de l'action classique du magnésien sur l'ester. L'indice de saponification (60) de la fraction cireuse correspond à un rendement maximum de 10 % en β -céto-ester.

Nous avons alors élevé la température de réaction en substituant à l'oxyde d'éthyle, comme solvant du magnésien, l'oxyde d'isoamyle. L'oxyde d'isoamyle est ajouté au magnésien préparé dans l'éther ordinaire et ce dernier est distillé. Il est alors possible d'opérer à des températures atteignant 130°C. Mais l'élévation de la température de réaction, 60°C puis 100°C, a conduit surtout à une formation massive de stéarate de magnésium.

Action du triphénylméthylsodium.

Préparation du catalyseur. — Le triphénylméthylsodium a été obtenu par la méthode proposée par Renfrow et Hauser [8].

La condensation du benzène sur le tétrachlorure de carbone, en présence de chlorure d'aluminium, conduit au chlorure de triphénylméthyle cristallisé (point de fusion : 111°C), vert pâle. Ce dernier, en solution étherée anhydre, se transforme au contact d'amalgame de sodium en triphénylméthylsodium soluble dans l'éther, qu'il colore en rouge sang.

L'opération doit être menée avec précaution, sans agitation violente, dans un récipient hermétiquement clos en raison de la grande sensibilité du triphénylméthylsodium à l'air et à l'humidité.

La réaction est exothermique et doit être surveillée. Après repos et refroidissement, la solution est décantée du mélange chlorure de sodium et mercure puis transvasée sous azote sec.

Condensation du stéarate d'éthyle. — La condensation s'opère à froid, après addition du stéarate d'éthyle en solution étherée. Il y a disparition presque instantanée de la coloration propre au triphénylméthylsodium par suite de la formation du dérivé α -sodé du stéarate d'éthyle.

La condensation se poursuit au repos pendant 48 heures. Après acidification et lavage à l'eau de la solution, l'éther est distillé.

La quantité de catalyseur théoriquement nécessaire pour effectuer la condensation est de 0,5 molécule par molécule d'ester. Le rendement en β -céto-ester n'est alors que de 8 %. Le rendement passe à 60 % et 92 % pour

respectivement 0,75 et 1 molécule de catalyseur par molécule d'ester.

Séparation des produits de la réaction. — Le produit brut obtenu est très clair. Aucune réaction secondaire ne semble intervenir, les seuls composés aliphatiques retrouvés étant le stéarate d'éthyle et l'ester β -cétonique. Mais le mélange est constitué pour environ 60 % (en cas de mélange équimoléculaire catalyseur-ester) de triphénylméthane (point de fusion : 93°C). Le produit contient aussi de petites quantités de triphénylcarbinol (point de fusion : 165°C) résultant d'une hydrolyse partielle du triphénylméthylsodium.

La séparation du triphénylméthane et du β -céto-ester a soulevé de grosses difficultés. Les caractères de solubilité assez voisins des deux corps ont fait échouer les tentatives de cristallisation fractionnée.

La chromatographie elle-même n'a permis une séparation efficace qu'en opérant sur de petites quantités (1 g de produit brut).

Cette méthode s'est donc révélée excellente en principe. Elle présente cependant de sérieux inconvénients, non seulement en raison des difficultés de séparation signalées, mais aussi par le fait qu'elle nécessite l'emploi d'une forte quantité de l'agent de condensation par rapport à la quantité de β -céto-ester obtenue. La préparation de cette base nécessite des manipulations longues et délicates.

Action des hydrures alcalins.

Nous nous sommes heurtés au début à la difficulté de nous procurer des hydrures alcalins, dont l'utilisation n'est pas courante en France.

Les premiers essais ont été effectués avec de l'hydruure de lithium concassé. En présence d'hydruure de lithium finement broyé en suspension dans le xylène, le stéarate d'éthyle était mis en solution dans le xylène, à la température d'ébullition de ce dernier. Les rendements en β -céto-ester atteignent dans ces conditions 70 %, mais le temps de réaction assez long (10 heures) favorise la formation de stéarone et de composés secondaires colorés.

Les résultats dépendent de la finesse de broyage de l'hydruure. Ce broyage s'effectue dans des conditions difficiles en raison de l'instabilité de ce produit. Nous avons été amenés par la suite à réaliser la préparation d'hydruure alcalin directement sous forme divisée.

IV. - CONDENSATION DU STEARATE D'ETHYLE EN PRESENCE D'HYDRURE DE SODIUM

Préparation de l'hydruure de sodium.

Les méthodes de préparation relevées dans une étude bibliographique concernent la formation d'hydruure à l'état pur et par petites quantités.

Nous avons cherché à préparer l'hydruure de sodium par action directe de l'hydrogène sur le sodium à l'au-

toclave. 23 g de sodium dispersés dans 100 cm³ de xylène anhydre sont introduits dans un autoclave de 500 cm³ et le récipient est mis sous une pression d'hydrogène de 100 à 120 atmosphères, ce qui correspond à un fort excès d'hydrogène. L'autoclave est agité mécaniquement. La réaction d'absorption commence vers 190°C sous 150-180 atmosphères; elle est pratiquement achevée après 2 heures à 250°C.

L'hydruure de sodium en suspension dans le xylène se présente sous l'aspect d'une poudre gris clair finement divisée. Il se conserve assez bien, enrobé de xylène, sous forme d'une pâte contenant environ 50 % d'hydruure, facile à utiliser. Il peut être employé ainsi sans altération appréciable pendant un ou deux mois. L'exposition à la lumière semble accélérer sa décomposition.

Description de l'appareil utilisé pour la condensation.

Il se compose essentiellement d'un ballon tricol de 500 cm³, équipé de rodages en verre (fig. 1). Dans le ballon plonge un agitateur à joint de mercure. L'un des rodages latéraux est prolongé par un robinet et porte une gaine thermométrique, plongeant dans le ballon et permettant l'introduction d'un thermomètre. L'autre est adapté à un réfrigérant à boules en communication à son extrémité avec une colonne contenant du chlorure

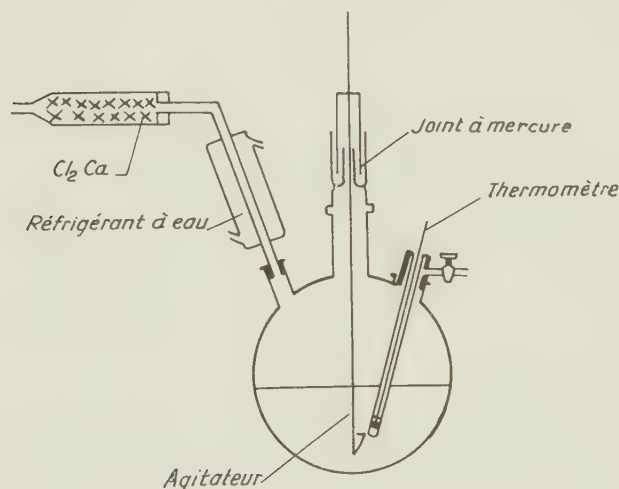


Fig. 1. - Appareil pour la préparation de l'hydruure de sodium.

de calcium. Cette dernière est reliée à un nitromètre de Lunge, utilisé comme simple gazomètre.

L'appareil, avant l'opération, est balayé par un courant d'azote légèrement chauffé et préalablement desséché par passage sur du chlorure de calcium, pour éviter la présence d'humidité.

Préparation des β -céto-esters.

L'ester, en solution dans le xylène, et l'hydruure de sodium sont introduits dans l'appareil dans les proportions suivantes :

Stéarate d'éthyle	31,2 g (0,1 mole d'ester).
Hydruure de sodium	0,15 mole.
Xylène anhydre	200 cm ³ environ.

Le mélange est porté à la température d'ébullition du xylène par l'intermédiaire d'un bain de silicones et la réaction se poursuit, avec agitation, à reflux léger du xylène. La température reste voisine de 138-140°C. Les conditions de température et de pression sont maintenues sensiblement constantes en réglant un reflux régulier du xylène et en agissant sur le nitromètre. Il est ainsi possible de suivre l'évolution de la réaction par le contrôle du dégagement gazeux : celui-ci résulte de la formation d'alcool dans la condensation et de sa réaction sur l'hydruure de sodium, avec dégagement d'hydrogène et formation d'éthylate de sodium.

Après arrêt du chauffage et refroidissement, l'hydruure de sodium en excès est détruit par l'addition de petites quantités d'alcool. Le β -céto-ester se trouve alors sous la forme de son dérivé α -sodé. Celui-ci est détruit en traitant la solution xylénique par de l'acide acétique en solution aqueuse à 30 %, en quantité correspondant à un léger excès par rapport au sodium introduit. La solution xylénique, qui présente une coloration jaune paille, d'autant plus accentuée que le temps de réaction est long, est, après décantation de la solution aqueuse d'acétate de sodium, lavée à l'eau chaude jusqu'à neutralité. Après élimination de l'eau, entraînée par agitation avec du sulfate de sodium anhydre, le xylène est chassé par distillation. Cette dernière opération est effectuée sous une pression réduite à 15-20 mm Hg pour abaisser la température de distillation au-dessous de 120-130°C.

Le produit brut extrait est un solide jaune, cireux et dur. Son analyse, après chromatographie, est poursuivie par la détermination des indices d'acide et de saponification des fractions, ainsi que celle de leurs points de fusion. Elle révèle la présence des constituants suivants : α -stéaroylstéarate d'éthyle, stéarate d'éthyle, acide stéarique, stéarone, et une substance brune fortement colorée dont la quantité croît avec la durée de la réaction.

Les résultats obtenus sur l'ensemble des condensations effectuées sont beaucoup plus réguliers que dans nos premières tentatives avec l'hydruure de lithium.

La courbe indiquant le rendement en β -céto-ester en fonction du temps de réaction (fig. 2), après un départ assez lent ($R = 18$ % pour 2 heures), présente après 3 heures ($R = 40$ %) un point d'inflexion correspondant à un accroissement sensible de la vitesse de réaction. Le rendement atteint 70 % après 4 heures et 75 % en 5 heures, pour se stabiliser ensuite et même décroître assez rapidement. La cause en est due à la formation de stéarone. Cette réaction accessoire, vraisemblablement proportionnelle à la quantité de β -céto-ester présente, est négligeable au début, mais devient prépondérante au bout de quelques heures. Le pourcentage de cétone formée atteint 28 % après 8 heures de chauffage à 140°C.

Une autre réaction secondaire, qui nous a semblé moins importante, est la formation d'un composé brun rouge, cireux, qui colore fortement le produit brut.

Amélioration des conditions expérimentales.

Il est donc intéressant de limiter la durée du chauffage à 140°C. L'accroissement de la vitesse de condensation coïncide avec la présence dans le mélange réactionnel d'une quantité importante d'éthylate de sodium. Nous avons donc pensé à introduire dès le début de la réaction l'éthylate théoriquement suffisant pour provoquer seul la condensation. Ce dernier est préparé par action de l'hydruure de sodium sur l'alcool absolu. Nous introduisons cependant, en plus de la quantité calculée pour transformer l'alcool absolu en éthylate de sodium, un excès d'hydruure de sodium destiné à détruire l'alcool formé au cours de la condensation.

Les constituants de la réaction sont mélangés dans les proportions suivantes :

Stéarate d'éthyle	0,1 mole (31,2 g).
Hydruure de sodium	0,15 mole (3,6 g).
Xylène	200 cm ³ .

L'alcool absolu (0,1 mol.-g) est ajouté à froid en agitant.

La formation d'éthylate de sodium est rapide et le dégagement d'hydrogène qui en résulte est abondant, mais cesse rapidement. La température est alors portée à 140°C.

Après stabilisation de la température et de la pression dans l'appareil, l'évolution de la réaction est suivie en observant le dégagement gazeux. Les résultats obtenus par lecture du volume d'hydrogène dégagé ont été confirmés par la détermination des indices de saponification sur des prises d'essai, en cours de réaction.

Le dégagement gazeux est rapide dans les premiers temps (400 à 500 cm³ au cours du premier quart d'heure),

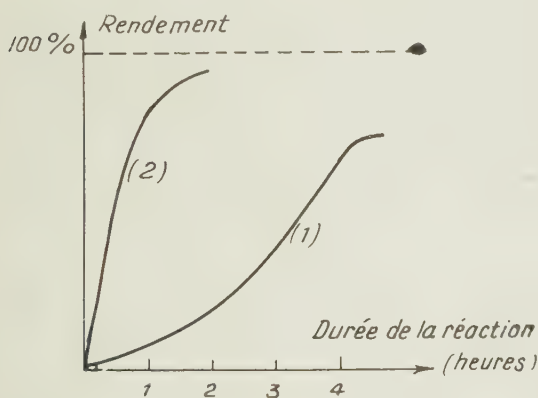


Fig. 2. - Rendement de la condensation du stéarate d'éthyle.
(1) Condensation en présence d'hydruure seul.
(2) Condensation en présence d'hydruure + alcool.

pour ensuite décroître rapidement et conserver une valeur stable, voisine de 40 cm³ par heure, qui correspond sans doute à une transformation lente du β -céto-ester en stéarone. Celle-ci s'effectue en effet avec un dégagement gazeux dû à la décarboxylation du β -céto-ester.

Le temps nécessaire à la condensation est fortement abaissé par ce procédé. Le rendement, qui est de 80 % pour une heure, atteint 92-94 % en 1 h 30 mn (fig. 2). Les réactions secondaires : formation de stéarone et coloration du produit brut, sont alors négligeables. On obtient toujours une certaine quantité d'acide stéarique : 3 à 7 %.

Cette étude montre que l'éthylate de sodium, dans ces conditions, reste un excellent catalyseur de la condensation.

Mais l'addition d'hydruure de sodium favorise la réaction en apportant une solution élégante à l'élimination rapide et totale de l'alcool formé. La dissociation ionique de l'hydruure employé seul comme catalyseur est lente et il semble bien qu'il intervienne dans la réaction surtout dans la mesure où il y a formation d'éthylate de sodium.

Un essai de condensation a été effectué à des températures inférieures. La réaction est conduite en milieu toluénique à la température de 114-115°C. Au bout de 3 h 30 mn le rendement en β -céto-ester est inférieur à 50 % et une augmentation de la durée de chauffage amène une forte coloration du produit brut.

La température que nous avons choisie, bien que correspondant à un début de décomposition du β -céto-ester, est donc celle qui paraît la plus convenable pour effectuer la condensation.

Propriétés de l' α -stéaroylstéarate d'éthyle.

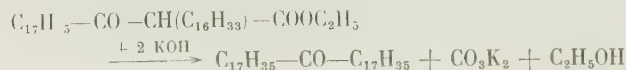


L' α -stéaroylstéarate d'éthyle est un corps cireux, blanc, cassant. Son aspect est assez semblable à celui de la tristéarine. Il fond à 51-52°C. Soluble dans les solvants aromatiques, plus faiblement dans l'éther de pétrole, l'éther et l'acétone, il est très peu soluble dans l'alcool à froid. Il peut être purifié par recristallisation à partir de ses solutions dans l'acétone ou dans l'alcool à la température d'ébullition.

Il présente, à un degré moindre que l'acétylacétate d'éthyle, les caractères correspondant à une énolisation partielle : en solution dans un mélange de benzène et d'alcool, il donne avec le chlorure ferrique une légère coloration rouge brun. Nous avons constaté l'absorption de 0,135 atome de brome par molécule de β -céto-ester. (Ce même dosage effectué avec l'acétylacétate d'éthyle montre l'absorption de 0,355 atome de brome par molécule d' α -acétylacétate d'éthyle). Analyse :

calculé pour $C_{38}H_{74}O_2$: C = 79,18 % H = 12,62 %
trouvé : C = 78,81 % H = 12,89 %

L'hydrolyse cétonique est facilement obtenue en laissant le β -céto-ester au contact d'une solution alcoolique semi-normale de potasse à la température d'ébullition de l'alcool durant 4 heures.



Il se forme au cours de la réaction un dépôt de carbonate de potassium. Après acidification par l'acide sulfurique dilué, l'alcool est chassé par distillation et la stéarone extraite de la solution aqueuse par le benzène. La stéarone, assez soluble dans le benzène, insoluble dans les autres solvants usuels, peut être précipitée de la solution benzénique par addition d'acétone.

La stéarone a été caractérisée après recristallisation par son point de fusion de 88°-89°C et par l'analyse élémentaire :

calculé pour $C_{32}H_{70}O$:	C = 82,93 %	H = 13,91 %.
trouvé :	C = 82,87 %	H = 13,85 %.

Cette réaction doit être considérée comme une saponification.

Par suite de l'instabilité des acides β -cétoniques, il y a ensuite décarboxylation et formation de la cétone symétrique.

L'étude de la préparation de l' α -stéaroylstéarate d'éthyle a montré qu'à 140°C celui-ci subissait un commencement de décomposition pour donner de la stéarone et une substance brune, fortement colorée, responsable de la coloration du produit brut.

Nous avons observé les mêmes phénomènes en chauffant le β -cétio-ester à 140°C, en l'absence d'agent de condensation.

En chauffant 5 g de β -cétio-ester vers 220°-250°C, sous une pression de 25 mm Hg, nous avons observé une décomposition rapide de celui-ci. Des 3 g de distillat recueillis, nous avons pu isoler environ 2 g de stéarone et une substance cireuse, très fortement colorée en brun-rouge, présentant une fusion peu nette vers 25°C et distillant à 240°C sous 25 mm Hg. La formule brute approchée de ce corps, obtenue par analyse élémentaire, serait : $(C_{32}H_{70}O)_n$.

Généralisation de la méthode.

Le processus de condensation indiqué ci-dessus nous donne satisfaction pour la préparation de l' α -stéaroylstéarate d'éthyle. Nous avons cherché à en étendre l'application à la condensation d'esters non saturés.

La condensation des esters éthyliques des acides undécylénique, oléique, élaïdique, érucique, linoléique, a été réalisée avec succès. Mais il importait de savoir si le dégagement d'hydrogène au cours de la réaction n'altérerait pas les doubles liaisons. L'indice d'iode expérimental des β -cétio-esters pouvant être faussé par l'énolisation partielle de ces produits, nous avons préparé par saponification les cétones correspondantes. Celles-ci présentaient l'indice d'iode théorique.

L'étude de la préparation des cétones éthyléniques sera reprise dans le chapitre suivant.

Cette méthode a été expérimentée, également avec succès, pour la condensation des diesters de diacides α, ω .

V. - PREPARATION DES CETONES ALIPHATIQUES SYMETRIQUES POLYENIQUES

Travaux antérieurs.

Nous avons précédemment signalé la formation de la stéarone par action de la potasse en solution alcoolique sur l' α -stéaroylstéarate d'éthyle. Le rendement, calculé à partir du stéarate d'éthyle sur lequel s'est effectuée la condensation, atteint 90 %. Nous avons préparé de la même façon la *palmitone* (point de fusion 80°C) à partir du condensat de palmitate d'éthyle.

La méthode initiale de Piria, qui réalise la préparation des cétones aliphatiques symétriques par distillation sèche des sels de calcium d'acides gras, est d'un rendement faible dans la préparation des cétones supérieures (40 % dans le cas de stéarone). Plus récemment, Eastearfield et Taylor [11], en chauffant à 360°C l'acide stéarique dans des récipients de fer, obtiennent la stéarone impure (point de fusion 85°C) avec un rendement de 80 %.

La préparation des cétones non saturées présente beaucoup plus de difficultés. Breuer et Weinmann [12], chauffant sous vide à 130-170°C de l'oléate de calcium, caractérisent l'*oléone* (2 %) parmi les produits de distillation. La méthode d'Eastearfield et Taylor [11], par chauffage à 300°C de l'acide oléique dans un récipient de fer, fournit 10 % d'oléone (P.F. = 59,5°C). Ils obtiennent de même l'*élaïdone* (P.F. = 70°C) à partir de l'acide élaïdique, avec un rendement de 15 %.

L'*érucone*, préparée à partir de l'acide érucique, présente après plusieurs recristallisations un point de fusion mal défini : 50-60°C. Ceci a conduit les auteurs à envisager une isomérisation partielle des produits obtenus, à la suite du traitement prolongé à 280-330°C. Ils ont prouvé la réalité de cette hypothèse en traitant à 300°C, en l'absence de catalyseur, l'acide érucique, qui est la forme isomère *cis* du 12-docosénoïque. Le point de fusion de l'acide passe de 34°C à 50°C, à la suite d'une isomérisation partielle en forme *trans*.

Nous n'avons pas relevé par ailleurs d'autre méthode de préparation des cétones polyéniques symétriques.

Méthode générale de préparation des cétones polyéniques.

Nous avons cherché à étendre la méthode précédemment décrite pour la préparation de la stéarone à un certain nombre de cétones éthyléniques.

La condensation de Claisen a été effectuée sur des esters éthyliques d'acides gras éthyléniques.

Préparation des acides gras et estérification. — Les acides gras ont été obtenus à partir des acides totaux d'huiles naturelles convenablement choisies. Nous avons fréquemment procédé à un premier fractionnement des

acides en solution dans le méthanol, par addition d'urée.

Les acides gras linéaires sont en effet précipités sélectivement dans certaines conditions de leur solution méthylique, sous forme d'un complexe cristallin d'insertion avec l'urée. Les acides saturés sont les plus aptes à précipiter. Lorsque la concentration en urée devient suffisante, les acides éthyléniques précipitent à température ambiante. En abaissant la température de la solution au-dessous de 0°C, il est possible d'obtenir la précipitation d'acides diéthyléniques.

Ce procédé permet également de séparer des acides de poids moléculaires différents.

Le complexe est facilement détruit par addition d'eau. L'urée se dissout et les acides gras sont recueillis par décantation.

L'indétermination des conditions de précipitation nécessite dans chaque cas un essai-pilote. Il a été possible d'obtenir rapidement par cette méthode les acides à un degré de pureté dépassant 95 %. La purification des produits est poursuivie par la distillation fractionnée opérée sur les esters éthyliques. Ceux-ci sont préparés par l'action de l'alcool absolu sur les acides en milieu benzénique, catalysée par l'acide sulfurique. L'eau est éliminée au fur et à mesure de sa formation par distillation de l'azéotrope ternaire eau-alcool-benzène. Après cessation du dégagement d'eau, l'alcool en excès est distillé sous forme d'azéotrope binaire et la solution benzénique est lavée à l'eau. Les esters ainsi préparés présentent toujours un indice d'acide très faible.

Condensation et séparation de la cétone. — La condensation de l'ester est effectuée sur environ 0,1 molécule, en solution xylénique, en présence d'une molécule d'alcoolate de sodium et d'une demi-molécule d'hydrure de sodium, sous atmosphère d'azote. Les esters sont traités pendant 1 h 30 mn à 2 heures à 140°C. Après refroidissement, l'excès d'hydrure et les composés sodés sont détruits par l'acide acétique dilué.

La solution xylénique est lavée à l'eau et le xylène est distillé sous pression réduite.

Le produit brut est chromatographié; par élution à l'hexane, les esters éthyliques, puis les β -céto-esters, sont seuls entraînés. Les acides et les produits secondaires ayant pu se former ne sont élués que par le benzène ou l'alcool.

L'ester β -cétonique pur est isolé par chromatographie de faibles quantités du produit brut. La saponification ultérieure de l'ester β -cétonique, accompagnée de décarboxylation, conduit à la cétone pure.

Cette séparation du β -céto-ester et de l'ester éthylique est difficile par chromatographie, lorsqu'on opère sur des quantités dépassant un gramme. En particulier, dans le cas des composés éthyléniques, l'élution des fractions ester et β -céto-ester s'effectue dans des conditions très voisines.

Pour préparer de façon pratique les cétones non saturées, il nous a paru souvent préférable d'opérer la saponification sur l'ensemble des fractions ester et β -céto-ester, extraites du produit brut par une chromatographie rapide avec élution à l'hexane.

Après saponification par la potasse en solution alcoolique et neutralisation de l'excès de potasse à l'acide chlorhydrique dilué, les deux constituants sont : la cétone, peu soluble dans le milieu hydroalcoolique, et

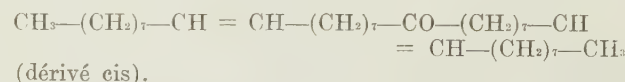
le savon de potassium en solution. Si la cétone est isolée par extraction au benzène, il y a entraînement partiel des savons.

Il est également possible, après saponification du mélange, d'hydrolyser les savons par un excès d'acide chlorhydrique. Par extraction au benzène, nous obtenons alors un mélange d'acide gras et de cétone. Ces constituants se séparent facilement par chromatographie et la cétone obtenue est plus pure. Le rendement se trouve aussi amélioré, car la destruction des savons facilite l'extraction au benzène.

Les cétones sont purifiées par recristallisation après dissolution dans l'alcool éthylique à l'ébullition, leur solubilité à froid dans l'alcool étant très faible.

Préparation de l'oléone.

L'oléone a pour formule :



Extraction de l'acide oléique. — La matière première choisie pour la préparation de l'acide oléique est l'huile d'amandes douces. Cette dernière contient pratiquement 70 à 75 % d'acide oléique, de l'acide linoléique et des acides saturés inférieurs, myristique et palmitique. Après extraction des acides totaux de cette huile par saponification en milieu hydroalcoolique, acidification et décantation des acides gras, 300 g de ces acides sont traités par 300 g d'urée en solution dans 225 cm³ de méthanol à l'ébullition. Par refroidissement à température ambiante, 172 g de complexe précipitent; traités à l'eau chaude, ils laissent décanter 45 g d'acides, qui cristallisent au refroidissement (indice d'iode I.I. = 55).

630 g d'urée sont ajoutés à la solution méthylique et, après ébullition, la solution est mise à refroidir une journée à 0°C.

Par traitement à l'eau chaude du complexe précipité, nous obtenons 205 g d'acides liquides (indice de réfraction : $n_D^{25} = 1,4600$; I.I. = 101,5).

Les acides restant en solution dans le méthanol sont extraits. Leurs caractéristiques sont :

$$n_D^{25} = 1,4698 \quad \text{I.I.} = 173,5.$$

Dans la fraction de cœur enrichie en acide oléique, les indices indiquent la présence d'acide linoléique. Pour éliminer celui-ci, nous avons opéré sur cette fraction une seconde séparation à l'urée.

Après avoir mis les 205 g d'acide extraits en solution dans 1 500 cm³ de méthanol, 200 g, puis 375 g d'urée sont ajoutés, ce qui permet d'extraire deux fractions acides :

$$a) \quad 29 \text{ g} \quad \text{P.F.} = 24-25^\circ\text{C} \quad n_D^{25} = 1,4592 \quad \text{I.I.} = 91.$$

$$b) \quad 110 \text{ g} \quad \text{P.F.} = 13-14^\circ\text{C} \quad n_D^{25} = 1,4578 \quad \text{I.I.} = 73;$$

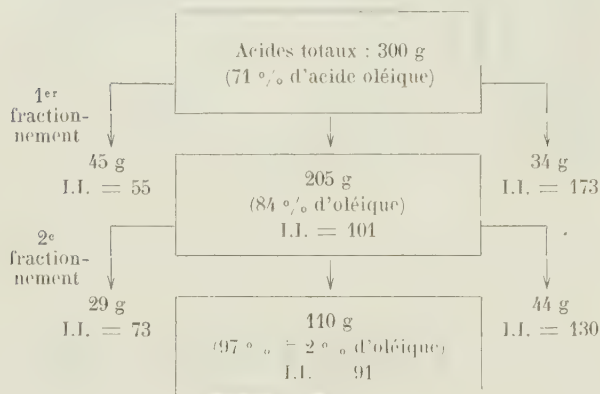
Les acides résiduels, soit 46 g, présentent un indice de réfraction de 1,4640 à 25°C; I.I. = 130.

Nous avons approfondi l'étude de cette séparation pour déterminer la valeur de la méthode.

La composition des fractions a été évaluée d'après leur indice d'iode. Nous avions auparavant remarqué que, dans les conditions expérimentales, les fractions de tête ne contiennent que des acides saturés et de l'acide oléique, et que les acides saturés sont pratiquement totalement précipités à la température de 0°C.

Les pertes ont été réparties proportionnellement.

Le tableau de marche des opérations est le suivant :



L'opération nous permet donc d'obtenir un acide oléique d'une pureté supérieure à 95 %.

L'ester éthylique est préparé par la méthode décrite; la purification se poursuit par fractionnement sur une colonne à remplissage d'anneaux de verre. La fraction de cœur, passant à 160-162°C sous 3-4 mm Hg, est utilisée pour la condensation : I.I. = 81,4; $n_D^{25} = 1,4496$.

Condensation de l'oléate d'éthyle. — 16,5 g (1/20 mole) d'oléate d'éthyle sont condensés en présence de 2,3 g d'alcool absolu et de 2 g d'hydrure de sodium. La condensation est arrêtée après 2 h de chauffage à 138-140°C. Nous extrayons 15 g d'un liquide jaune clair (indice d'acide : I.A. = 15; $n_D^{25} = 1,4655$).

Par chromatographie, l' α -oléoyloléate d'éthyle ($n_D^{25} = 1,4675$) a été isolé.

La saponification, effectuée sur 10,8 g d'éluat hexane extrait par chromatographie du produit brut, permet, après extraction du benzène, d'obtenir 6,55 g d'oléone impure (P.F. = 25-30°C). Le produit est dissous dans l'alcool et recristallisé deux fois. Nous obtenons un corps cristallin, blanc; P.F. = 40°C; I.I. = 100. Analyse :

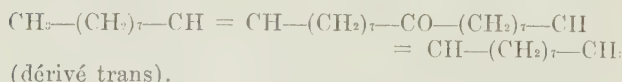
calculé pour $C_{28}H_{56}O$: C = 83,56 % H = 13,23 %
trouvé : C = 83,31 % H = 13,08 %

Poids moléculaire calculé : 503.

Poids moléculaire trouvé : 495.

Préparation de l'élaidone.

L'élaidone a pour formule :



Préparation de l'acide élaïdique. — 150 g d'acide oléique sont préparés par fractionnement au moyen de

l'urée. L'absence d'acides saturés est contrôlée par refroidissement à -10°C de la solution de cet acide dans 500 cm³ d'acétone.

L'acide oléique est alors chauffé à 200°C pendant 3 h en présence de 0,5 g de sélénium en poudre, sous atmosphère d'azote. L'appareil est relié à un flacon laveur à eau, qui l'isole de l'extérieur et assure l'absorption des produits sélénisés dégagés. Au refroidissement, les acides cristallisent partiellement.

Après mise en solution dans 200 cm³ d'acétone et refroidissement à 0°C, le mélange est essoré sur verre fritté. On recueille 32 g d'acides solides.

La fraction liquide, après distillation de l'acétone, est soumise à nouveau au traitement par le sélénium. Après dissolution dans l'acétone et filtration, 20 g d'acides solides sont extraits.

Les fractions solides (P.F. = 39-40°C) sont réunies et, après dissolution dans l'acétone, recristallisées à -10°C. Nous recueillons 41 g d'acide élaïdique (P.F. = 42-43°C), qui donnent par estérification 44 g d'élaïdate d'éthyle. L'ester fractionné ($n_D^{25} = 1,4508$) cristallise vers 2-3°C.

Condensation de l'élaïdate d'éthyle. — 15 g d'ester sont condensés en présence d'hydrure et d'éthylate de sodium pendant 1 h 30 mn. Le produit final, liquide jaune clair, $n_D^{25} = 1,467$, abandonne au repos une fraction cristalline. Par chromatographie, l'élaïdoylélaïdate d'éthyle est obtenu à l'état pur ($n_D^{25} = 1,4700$). Il cristallise lentement au repos.

L'élaïdone est extraite après saponification (P.F. = 68,5°C) avec un rendement de 68 %.

Par recristallisation dans l'alcool, l'élaïdone purifiée se présente sous forme de paillettes cristallines semi-circulaires (P.F. = 70°C). Analyse :

calculé pour $C_{28}H_{56}O$: C = 83,56 % H = 13,23 %
trouvé : C = 83,27 % H = 13,14 %

Poids moléculaire (par cryoscopie dans le benzène) : 498; calculé : 503.

Une isomérisation partielle des produits en cours de condensation pouvant éventuellement se produire, nous avons vérifié le point de fusion des acides gras extraits du produit de condensation après saponification. Le point de fusion des acides n'ayant pas varié (P.F. = 42°C), cette hypothèse est donc à écarter.

Préparation de l'undécylénone.



Extraction de l'acide undécylénique. — L'acide ω -undécylénique a été obtenu en chauffant 650 g d'huile de ricin sous 2 mm Hg. Le distillat recueilli contient de l'œnanthol et de l'acide undécylénique, obtenus par craquage de l'huile de ricin.

Les deux constituants du distillat sont séparés par distillation fractionnée. Nous recueillons une fraction acide, distillée à 138-140°C sous 2-3 mm Hg, d'indice d'acide 297,5 (I.A. théorique = 304). Le produit contient des traces d'œnanthol.

Après estérification par l'alcool éthylique, le produit est fractionné par distillation. La fraction de cœur ($n_D^{25} = 1,4359$) distille à 90-92°C sous 2-3 mm Hg.

Condensation de l'undécylénate d'éthyle. — 16,5 g d'ester sont condensés à 140°C. Après 1 h 30 mn de chauffage, le produit extrait (15 g), jaune foncé, présente un indice d'acide I.A. = 18; $n_D^{25} = 1,4615$.

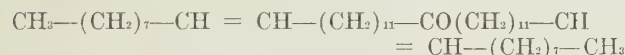
L'éluat hexanique provenant de la chromatographie de 8,2 g du produit brut est saponifié. Par extraction au benzène des insaponifiables, nous recueillons 4,6 g d'undécylène (P.F. = 45°C). Par recristallisation dans l'alcool, le point de fusion de la cétone est élevé à 46°C. Analyse :

calculé pour $C_{21}H_{38}O$:	C = 82,25 %	H = 12,52 %.
trouvé :	C = 82,05 %	H = 12,54 %.

Poids moléculaire (cryoscopie dans le benzène) : 305; calculé : 306.

Préparation de l'érucone.

L'érucone a pour formule :



Extraction de l'acide érucique. — L'acide érucique est préparé à partir de l'huile de colza, qui en contient environ 50 % sous forme d'esters. Les autres constituants sont des acides saturés (5 %), éthyléniques et polyéthyléniques (45 %).

La saponification de 400 g d'huile nous fournit 370 g d'acides gras.

Les acides saturés sont éliminés par précipitation de leurs complexes formés avec l'urée; ils entraînent une fraction de l'acide érucique. Parmi les acides non saturés restant en solution, l'acide érucique précipite seul, après dissolution dans 1 500 cm³ d'alcool éthylique et refroidissement à 0°C. Après recristallisation dans l'alcool des acides précipités, nous isolons l'acide érucique : P.F. 33°C; I.I. = 74,5; théorique : 75.

L'ester éthylique distille à 186-188°C sous 2 mm Hg. Il cristallise à 3-4°C; $n_D^{25} = 1,4533$.

Condensation de l'érucate d'éthyle. — 24,5 g d'ester sont chauffés en présence d'hydrure et d'éthylate de sod¹ am pendant 1 h 45 mn à 140°C.

L' α -érucoylérucate d'éthyle, purifié par chromatographie ($n_D^{25} = 1,4707$), cristallise partiellement au repos. 8,8 g du produit brut sont chromatographiés.

La saponification de 6,1 g d'éluat hexane fournit 4,2 g d'érucone (P.F. = 46°C), soit un rendement de 65 %.

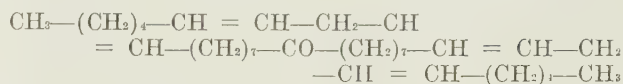
Par recristallisation dans l'alcool, suivie d'une précipitation par addition d'acétone à partir de la solution benzénique, le point de fusion de l'érucone est élevé à 49-49,5°C. Analyse :

calculé pour $C_{33}H_{58}O$:	C = 83,95 %	H = 13,44 %.
trouvé :	C = 83,88 %	H = 13,21 %.

Poids moléculaire, par cryoscopie dans le benzène : 622; calculé : 615.

Préparation de la linoléone.

La formule de la linoléone est :



Extraction de l'acide linoléique. — Nous avons choisi comme produit de départ l'huile de coton contenant, outre l'acide linoléique, des acides saturés et monoéthyléniques, mais exempte d'acide linoléique; la vérification a été effectuée par essai à l'hexabromure.

Les acides saturés et monoéthyléniques sont précipités de leur solution méthylique par additions successives d'urée.

110 g d'acides sur 230 g sont ainsi précipités par l'addition de 660 g d'urée.

Une dernière addition de 525 g d'urée, suivie d'un refroidissement pendant 24 h à 0°C de la solution, permet d'extraire 50 g d'acides ($n_D^{25} = 1,4682$; I.I. = 174) qui sont distillés et estérifiés.

Le fractionnement par distillation sous vide des esters (Eb. 172-174°C sous 2-3 mm Hg) permet de recueillir 27 g d'ester parfaitement incolore; $n_D^{25} = 1,4585$; I.I. = 166 (théorique : 168).

Condensation du linoléate. — 26 g d'ester sont chauffés 1 h 30 mn à 140°C en présence des catalyseurs habituels. Après acidification, nous obtenons 23 g d'un liquide jaune foncé : $n_D^{25} = 1,4733$; I.A. = 15.

Le β -cét-ester est isolé par chromatographie; $n_D^{25} = 1,4740$.

L'extraction de la cétone est effectuée sur le produit de saponification, en milieu acide. Les acides gras entraînés avec la linoléone sont séparés par lavage à l'alcool éthylique froid. La linoléone brute, obtenue avec un rendement de 60 %, est chromatographiée. 50 % du produit sont élués par l'hexane. La fraction incolore possède un indice de réfraction $n_D^{25} = 1,4810$. Ses caractéristiques correspondent à la linoléone. Analyse :

calculé pour $C_{33}H_{58}O$:	C = 84,26 %	H = 12,53 %.
trouvé :	C = 84,13 %	H = 12,59 %.

Poids moléculaire, par cryoscopie dans le benzène : 496; calculé : 499.

Les fractions suivantes, recueillies par élution au benzène, présentent des indices de réfraction $n_D^{25} = 1,4874$ et $n_D^{25} = 1,4929$ et des poids moléculaires cryoscopiques voisins de 950 et 1 500. La dernière fraction (17 %) se polymérise en masse lorsqu'on évapore le solvant sous vide, à température inférieure à 100°C.

Nous nous trouvons vraisemblablement en présence du dimère, du trimère et de fractions fortement polymérisées de la linoléone. L'indice de réfraction de la totalité des fractions est très supérieur à l'indice du produit de départ chromatographié. Il y a donc eu polymérisation durant le passage sur la colonne d'alumine. L'oxydation de la linoléone au contact de l'air est également extrêmement importante et provoque le séchage rapide d'un film de linoléone. Nous reprendrons cette question dans le chapitre suivant.

Comparaison des résultats obtenus.

Les tableaux ci-après résument l'étude faite sur la préparation et les propriétés des cétones supérieures symétriques et polyéniques.

Le tableau I indique les constantes physiques relatives aux esters éthyliques de départ, aux β -céto-esters formés et aux cétones correspondantes. Nous signalons aussi le rendement, calculé à partir de la quantité d'ester éthylique sur laquelle a été effectuée la condensation.

TABLEAU I

Ester éthylique de l'acide	n_D^{25} de l'ester	n_D^{25} du céto-ester	Cétone correspondante	Rendement en cétone
Undécylénique	1,4359	1,4615	P.F. = 46° C	73
Oléique.....	1,4494	1,4674	P.F. = 40° C	65
Elaidique.....	1,4515	1,4700	P.F. = 70° C	68
Erucique	1,4533	1,4707	P.F. = 49° C	65
Linoléique	1,4585	1,4740	n_D^{25} = 1,4810	60

Le tableau II renferme les données d'analyse des cétones préparées.

TABLEAU II

Cétone	Indice d'iode		Poids moléculaire	
	trouvé	calculé	trouvé	calculé
Undécylénone	162	165,5	305	306
Oléone.....	100	100	495	503
Elaidone.....	99,5	100	498	503
Erucone	79	82,5	622	615
Linoléone	190	203,5	496	499

Nous remarquons que les points de fusion signalés par Eastearfield et Taylor [11] pour l'oléone (59,5°C) et l'érucone (50-60°C) sont plus élevés que ceux que nous avons obtenus. Ceci s'explique par l'isomérisation partielle, de la forme *cis* en la forme *trans*, des produits préparés par ces auteurs. Les points de fusion des composés *trans* sont plus élevés que ceux des composés *cis*, ce qui peut entraîner une élévation du point de fusion du mélange ou l'existence d'une zone de fusion peu nette.

Le point de fusion trouvé pour l'élaidone coïncide par ailleurs avec les données bibliographiques.

Nous avons vérifié que les traitements subis dans la préparation que nous décrivons n'entraînaient pas l'isomérisation des chaînes carbonées mises en jeu. Les acides gras provenant des esters n'ayant pas été condensés ont été séparés et recristallisés. Leur point de fusion n'a pas varié.

D'autre part, les indices d'iode et l'analyse élémentaire prouvent que, dans les conditions expérimentales utilisées, il n'y a pas à redouter la réduction des composés par l'hydrogène dégagé au cours de la préparation des β -céto-esters.

Conclusions.

La préparation de certains acides gras parfaitement purs présente de très grosses difficultés. Nous nous som-

mes surtout efforcés de préparer des acides présentant des constantes voisines des constantes théoriques, par des méthodes assez rapides.

Des résultats exposés, il ressort que le procédé employé peut combler une lacune dans un domaine où la préparation des cétones à partir des sels d'acides gras et de métaux polyvalents est difficilement réalisable, par suite du faible rendement et de l'isomérisation inévitable des composés.

La méthode décrite permet d'envisager la préparation des cétones éthyléniques symétriques avec un rendement de l'ordre de 60 à 70 %.

VI. - OXYDATION ET POLYMERISATION DES PRODUITS OBTENUS PAR CONDENSATION DE CLAISEN

Généralités sur la siccativité de ces produits.

Nous avons signalé l'existence d'un brevet de Virgil Hansley [1] attribuant aux β -céto-esters polyéniques des propriétés siccatives remarquables. Ce brevet vise à la préparation de compositions siccatives à partir d'huiles naturelles semi-siccatives, et de compositions ultra-siccatives à partir d'huiles siccatives.

Hansley, en opérant la condensation β -cétonique des esters méthyliques des acides totaux contenus dans ces huiles, prépare des composés qui présenteraient des qualités de siccativité semblables ou même supérieures à celles des huiles initiales. Par exemple, les films de β -céto-esters obtenus à partir d'huile de bois de Chine sécheraient en 10 mn à température ordinaire. La condensation ultérieure de radicaux éthyléniques halogénés sur les dérivés sodés des β -céto-esters améliorerait encore la siccativité. La dureté des films obtenus dans l'un et l'autre cas serait remarquable.

Du point de vue chimique, il est difficile de tirer des conclusions pratiques des essais considérés, car les conditions expérimentales (chauffage des produits de 3 à 6 h à 140°C, ou 10 h à 105-125°C) amènent une dégradation importante des produits formés, ainsi que nous l'avons vu dans l'étude générale de la condensation.

Les condensations ultérieures (15 h à 105°C ou 2-3 h à 150-160°C) opérées sur les produits de la réaction risquent encore d'accentuer les phénomènes de décomposition des esters β -cétoniques et de leurs dérivés.

L'étude de la constitution chimique des produits préparés n'a pas été faite.

Il nous a donc paru nécessaire d'utiliser pour ces condensations le mode opératoire précédemment décrit, qui abaisse considérablement la durée de la condensation, et d'étudier la siccativité présentée tant par les produits bruts de condensation que par les β -céto-esters et leurs dérivés isolés chimiquement.

Condensation des esters éthyliques des acides gras totaux d'huile de lin.

Les acides gras sont extraits par saponification de l'huile de lin, et les esters éthyliques préparés par la méthode déjà décrite.

24 g d'esters (I.A. = 0,3; ébullition : 175-185°C sous 5-6 mm Hg, $n_D^{25} = 1,4605$) sont condensés pendant 2 h à 140°C.

Après acidification et distillation du solvant, le produit brut est un liquide jaune brun (indice de réfraction : $n_D^{25} = 1,4782$; indice d'acide : I.A. = 12; indice de saponification : I.S. = 106,5) qui cristallise partiellement au refroidissement.

Le fractionnement chromatographique par élution à l'hexane, après passage des esters non condensés, fournit des fractions riches en β -céto-esters, dont l'indice de réfraction varie de 1,475 à 1,483.

Après saponification des β -céto-esters, nous obtenons par extraction au benzène des fractions liquides brunes et visqueuses, insaponifiables.

Nous avons effectué l'étude comparative de la siccativité de l'huile de lin, du produit brut de condensation, des β -céto-esters et des fractions cétoniques.

Les produits sont exposés, en couche mince, à 100°C, sans siccatif.

L'huile de lin sèche environ en 10 h, le produit de condensation en 20 heures. Certaines fractions chromatographiques séchent en 8-10 h, mais leur composition est enrichie en produits polyéniques par rapport à l'huile de lin. La fraction cétonique sèche en 16 heures.

Les films obtenus avec les β -céto-esters présentent une dureté supérieure aux films d'huile de lin.

Les propriétés siccatives de ces produits de condensation sont donc intéressantes si l'on considère que ces composés ne possèdent que deux radicaux alcoyles non saturés, alors que l'huile de lin renferme trois radicaux semblables.

La résistance du film aux alcalis est supérieure à celle de l'huile de lin, la saponification ne détruisant pas le réseau macromoléculaire de ces produits comme dans le cas de l'huile de lin.

Action de l'hydrure de sodium sur l'huile de lin.

La réaction de Claisen est une condensation entre fonctions esters. Nous avons voulu étudier le comportement des triesters glycériques en présence d'hydrure de sodium.

20 g d'huile de lin sont chauffés dans du xylène à 140°C en présence d'hydrure et d'éthylate de sodium.

Le dégagement d'hydrogène observé est lent, et inférieur d'un tiers, au bout de 2 h, au dégagement normalement observé dans la condensation du même nombre de fonctions ester éthylique. Le produit noircit rapidement.

Le produit obtenu après destruction des dérivés sodés par acidification possède un indice d'acide élevé (130); I.S. = 173, I.I. = 162.

Les acides isolés sous forme de savons sont extraits et régénérés par fractionnement; l'indice d'acide de ces produits monte à 176, représentant pour un monoacide un poids moléculaire moyen de 320. Les indices de réfraction varient de 1,48 à 1,49. Ces acides sont fortement colorés.

L'action de l'hydrure de sodium sur l'huile de lin n'amène donc pas la formation appréciable de produits de condensation (l'indice de saponification a peu varié).

Condensation mixte de l'huile de lin et des esters éthyliques.

Les résultats ci-dessus nous ont amenés à considérer que lorsqu'on effectue une condensation mixte sur les esters éthyliques et sur les triesters glycériques, les réactions qui peuvent intervenir sont :

- décomposition d'une partie des fonctions ester glycérique, limitée si la réaction est conduite rapidement;
- condensation des esters éthyliques entre eux;
- et, éventuellement, condensation des esters éthyliques sur les molécules des esters glycériques, par le mécanisme de Claisen.

Etude expérimentale. — 15 g d'esters éthyliques totaux d'huile de lin (0,05 mole) et 15 g d'huile de lin (0,05 fonction ester environ) sont chauffés à 140°C en présence de 3,5 cm³ (0,08 mole) d'alcool absolu et de 0,2 mole d'hydrure de sodium.

Le produit se colore très vite. L'indice d'acide du produit brut varie selon les condensations de 50 à 80 et l'indice de réfraction de 1,4747 (1 h à 140°C) à 1,4830 (3 h à 140°C).

L'étude suivante a été entreprise sur un produit chauffé 1 h 45 mn, dont les caractéristiques étaient : I.A. = 63, I.S. = 130, $n_D^{25} = 1,4860$.

Par dissolution partielle dans l'alcool éthylique bouillant et décantation de la solution après refroidissement,

la fraction acide soluble dans l'alcool est éliminée, ainsi qu'une partie des esters éthyliques non condensés.

La chromatographie de la fraction débarrassée des acides est effectuée.

En tête de chromatographie passe une fraction composée en grande partie d'huile de lin et de petites quantités d'esters. En queue d'éluat hexanique et dans l'éluat benzénique passent des fractions liquides présentant un indice de réfraction élevé : 1,4880 à 1,4997 à 25°C. Rappelons que les indices de réfraction des β -cétio-esters préparés par condensation des esters totaux d'huile de lin ne dépassent pas 1,483.

Ces fractions, représentant 16 % du produit brut, sont à nouveau chromatographiées. Nous séparons une première fraction contenant des β -cétio-esters. Les fractions suivantes ($n_D^{25} = 1,489$ à 1,5045) sont colorées en jaune orangé. La cryoscopie dans le benzène indique pour ces fractions un poids moléculaire de 1950. Ce chiffre ne peut être considéré en valeur absolue en raison de l'imprécision des mesures cryométriques dans le domaine des poids moléculaires supérieurs à 1 000, mais peut cependant être envisagé comme un ordre de grandeur du poids moléculaire.

La saponification du produit brut conduit à une fraction insaponifiable, extraite par lavage au benzène de la solution aqueuse des savons.

L'indice de réfraction de ces insaponifiables, qui représentent 50 % du produit brut, $n_D^{25} = 1,4836$, est voisin de celui obtenu pour la fraction correspondante dans la condensation des esters totaux d'huile de lin.

Le pourcentage des fractions colorées à indice de réfraction élevé représente 10 % du produit brut. Il est variable selon les opérations et peut atteindre 20 % de la totalité du produit de condensation.

Nous avons procédé à des essais de séchage sur les produits obtenus dans cette condensation mixte. Les essais sont effectués en couche mince, à 100°C, sans catalyseur.

Le produit brut est parfaitement sec en 4 heures, contre 10 à 12 heures pour le film d'huile de lin. Le produit débarrassé des fractions acides sèche en 3 heures-3 h 20 mn. Les fractions dont l'indice de réfraction est voisin de 1,50 (représentant 5 % du produit brut) sèchent en 20 minutes.

Plus encore que le temps de séchage, la dureté des films obtenus est remarquable. Il est à signaler que les films présentent une coloration plus accentuée que ceux que donne l'huile de lin.

Nous n'avons pas isolé de fraction présentant ces caractéristiques dans l'action de l'hydrure de sodium sur l'huile de lin.

Interprétation des propriétés observées. — D'après ces résultats il apparaît nettement qu'un composé de condensation nouveau intervient dans cette réaction. Les caractéristiques observées, poids moléculaire, indice de saponification, nature des résidus de saponification, semblent accréditer l'hypothèse que nous avons émise d'une condensation des esters éthyliques sur une molécule de triester glycérique.

Le poids moléculaire est également voisin de celui d'un dimère du triester glycérique. L'hypothèse d'une polymérisation de l'huile est cependant peu probable : la polymérisation thermique de l'huile de lin, ou standoli-

sation, ne semble pas se produire à des températures inférieures à 250°C.

Nous avons été limités dans cette étude par l'existence de composés voisins différant par leur degré d'insaturation et leurs constantes physiques. Il était difficile d'obtenir par fractionnement des composés définis à partir du mélange de dérivés des acides saturés, oléique, linoléique et linoléique.

Afin de préciser les réactions intervenant dans la condensation mixte, nous avons repris cette étude :

a) Sur l'oléate d'éthyle et un triester riche en acide oléique : l'huile d'amandes douces, espérant isoler une classe plus précise de composés;

b) Sur le stéarate d'éthyle et la tristéarine, afin d'éliminer l'hypothèse d'une polymérisation thermique du triester glycérique étudié.

Condensation mixte de l'oléate d'éthyle et de l'huile d'amandes en présence d'hydrure de sodium.

La chromatographie de l'huile d'amandes douces par adsorption sur colonne d'alumine et élution à l'hexane ne permet pas de fractionner les triesters glycériques constituant cette huile, en raison de l'homogénéité relative présentée par ces triesters dont le constituant essentiel est l'acide oléique. Les fractions chromatographiées ont un indice de réfraction variant entre 1,4698 et 1,4700.

Il nous a semblé possible d'obtenir avec cette huile et l'oléate d'éthyle des produits de condensation définis et faciles à isoler par chromatographie.

15 g d'huile d'amandes et 15 g d'oléate d'éthyle sont soumis à la condensation suivant le mode opératoire habituel.

Le produit de condensation jaune orangé présente un indice d'acide de 67,5. Son indice de réfraction est $n_D^{25} = 1,4662$.

Le produit brut, débarrassé par extraction à l'alcool des acides et des esters, est chromatographié sur alumine.

L'analyse des différentes fractions, après saponification et étude des produits de saponification, permet d'établir la composition partielle suivante du produit brut :

Acides	33 %
Oléate d'éthyle	3 à 5 %
Huile	5 à 8 %
β -cétio-ester	30 %
Fraction possédant un indice de réfraction élevé	8 à 10 %

Les fractions de fin d'élution à l'hexane et d'élution au benzène présentent des indices de réfraction élevés, de 1,473 à 1,487.

Une nouvelle chromatographie de ces fractions permet d'isoler 0,75 g (3 % du produit brut) d'un liquide jaune orangé présentant un indice de réfraction voisin de 1,487. Le poids moléculaire indiqué par cryoscopie dans le benzène est 1 810. L'indice de saponification est 103. Les chiffres théoriques, correspondant à un composé d'addition par le mécanisme de Claisen de trois radi-

caux oléyle sur un triester oléique, sont respectivement : 1676 et 100,2.

Il est à noter que ces fractions présentent, à l'encontre de l'huile d'amandes et des composés oléiques connus, des propriétés siccatives. Le temps de séchage de ces fractions est de 24 heures à 100°C. Le film présente peu de dureté, mais est insoluble dans le xylène à l'ébullition.

Condensation mixte du stéarate d'éthyle et de la tristéarine.

La tristéarine (point de fusion : 66°C) est préparée par hydrogénation catalytique d'huile de lin à l'auto-clave en présence de nickel Raney.

10 g de tristéarine et 11 g de stéarate d'éthyle sont mis en solution dans le xylène et traités à 140°C pendant 1 h 45 mn.

Le produit brut se présente sous forme solide ; I.A. = 75.

Nous avons pu isoler par chromatographie et recristallisation dans le xylène une fraction pesant 1 g (5 % du produit brut), peu soluble dans le xylène à froid et dans l'alcool à l'ébullition, précipitant par recristallisation sous forme pulvérulente, fondant à 75-76°C. La saponification de cette fraction est effectuée en solution dans un milieu alcool-xylène par suite de la faible solubilité du produit dans l'alcool. Le résidu de saponification est constitué essentiellement de stéarone.

Les résultats de cet essai manquent de netteté, en raison des difficultés de séparation des constituants.

Polymérisation des β -céto-esters et des cétones polyéniques.

Les β -céto-esters et les cétones non saturés présentent une grande aptitude à l'autoxypolymérisation. Si nous n'avons pas observé d'oxydation des cétones éthyléniques cristallisées, nous avons pu constater la transformation lente d'oléone impure liquide, abandonnée à l'air, en un produit solide, élastique, peu coloré, ayant l'aspect d'une gomme. Une couche mince d'oléone exposée une semaine à 100°C donne un film souple, d'ailleurs peu résistant et partiellement soluble dans le xylène.

La tendance à la polymérisation de la linoléone et de l' α -linoléoyllinoléate d'éthyle, dont les molécules contiennent quatre doubles liaisons, est extrêmement nette. La linoléone exposée en couche mince sans catalyseur sèche en 8 heures à 100°C, l'ester β -cétonique en 9-10 heures.

Les films présentent une dureté supérieure à celle des films d'huile de lin pure, particulièrement celui de l'ester β -cétonique. Les films sont fortement colorés.

Il est à remarquer que les films exposés à une température de 80 à 100°C, ou à une température supérieure, prennent rapidement, et avant séchage complet, une forte coloration rouge orangé caractéristique. Au contraire, les films exposés à des températures ambiantes, ou ne dépassant pas 50°C, présentent, après un temps de séchage plus long, la même dureté que les films polymérisés à plus haute température, mais restent peu colorés.

Les films polymérisés sont totalement insolubles dans le xylène bouillant.

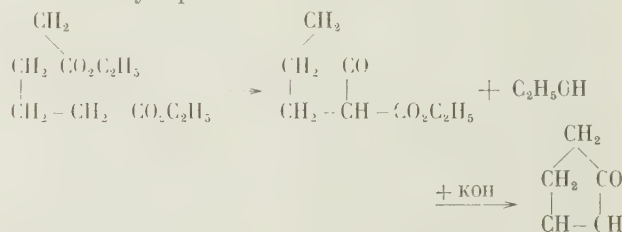
Les phénomènes de polymérisation sont pour ces composés particulièrement importants. Par simple conservation en masse sous atmosphère d'azote de l' α -linoléoyllinoléate d'éthyle et de la linoléone, nous avons pu observer un fort accroissement de l'indice de réfraction et de la viscosité de ces produits, sans coloration appréciable.

La polymérisation à des températures plus élevées amène, sous vide ou atmosphère d'azote, la gélification de l'ester β -cétonique, en deux ou trois jours à 100°C, ou 2 heures à 150°C. Le produit gélifié est insoluble dans le xylène à sa température d'ébullition. Il présente une coloration rouge orangé, même lorsque la polymérisation est effectuée sous vide, différant en cela des produits de polymérisation de l'huile de lin, peu colorés lorsque celle-ci est menée sous vide.

VII. - CONDENSATION DES ESTERS DE DIACIDES ALIPHATIQUES LINEAIRES α, ω .

La condensation des esters des diacides, en présence des agents habituels de la condensation de Claisen, semble conduire à une cyclisation dans tous les cas où la formation d'un cycle stable est possible par élimination d'une molécule d'alcool entre une fonction ester et la fonction méthylénique située en α de l'autre fonction ester.

C'est ainsi que l'adipate de diéthyle forme quantitativement la cyclopentanone :



Pour éviter la formation de β -céto-esters cycliques, nous avons effectué la condensation du sébaçate d'éthyle. Avec cet ester, les phénomènes de cyclisation amèneraient la formation d'un cycle à 9 atomes de carbone. Mais l'existence d'un tel cycle a été fortement mise en doute par les travaux de Rusicka [14], qui a pu réaliser la préparation d'un grand nombre de cétones cycliques contenant un nombre élevé d'atomes de carbone, à l'exception des cycles renfermant de 9 à 11 atomes de carbone. Nous n'avons effectivement pas eu l'occasion par la suite d'identifier des produits de cyclisation.

Etude générale de la condensation du sébaçate de diéthyle.

Condensation. — Le sébaçate de diéthyle (indice de réfraction $n_D^{25} = 1,4343$) est chauffé en solution xylénique, à 140°C, en présence d'éthylate et d'hydruure de sodium, pendant des périodes variant de 0 h 40 mn à 2 h 30 mn.

La condensation s'effectue facilement et un dégage-

ment gazeux important est observé au cours de l'opération.

Après acidification par l'acide acétique dilué des produits de la réaction et distillation du xylène, le produit brut se présente sous forme d'un liquide visqueux, légèrement coloré, dont l'indice de réfraction croît en fonction du temps de réaction pour atteindre 1,480 après 2 heures. Une condensation plus poussée amène la précipitation d'un composé solide légèrement élastique, et l'indice de réfraction du produit liquide extrait après distillation du xylène augmente peu. L'étude de ce produit, insoluble dans le xylène à l'ébullition, n'a pu être effectuée en raison de ses faibles caractères de solubilité.

Par chromatographie du condensat liquide sur alumine, nous avons pu recueillir des fractions dont l'indice de réfraction croît avec l'ordre des passages. Leur indice de saponification décroît de 434 à 282.

Il a été impossible par ce procédé d'opérer un fractionnement sélectif : l'éluat hexanique contient des fractions assez peu solubles dans l'hexane dont l'indice de réfraction varie de 1,435 à 1,475.

Nous avons pu obtenir une séparation plus satisfaisante des fractions condensées en procédant à des extractions successives par dissolution du produit condensé dans dix fois son poids de solvant. L'extraction à l'hexane permet de séparer des fractions dont l'indice de réfraction se trouve entre 1,450 et 1,625.

Les fractions dont l'indice de réfraction varie de 1,465 à 1,475 sont solubles dans un mélange contenant 50 % d'hexane et 50 % de benzène.

Pour les produits de condensations insolubles dans les solvants précités, cet indice varie de 1,475 à 1,481.

Saponification. — La saponification des différentes fractions ci-dessus s'effectue par la potasse en solution alcoolique normale et s'accompagne de décarboxylation. Nous observons le dépôt de carbonate de potassium, insoluble dans l'alcool, en cours de saponification.

Après acidification et forte dilution de la solution alcoolique par l'eau, l'extraction des produits de saponification est effectuée au xylène, en raison de la mauvaise solubilité de certaines fractions dans le benzène.

Les produits extraits sont des composés solides, blancs ou peu colorés, précipitant sans cristalliser de leurs solutions dans le xylène par refroidissement, présentant un indice d'acide inférieur à 500, qui s'abaisse pour les dernières fractions chromatographiées à 73.

La saponification des fractions solides précipitées au cours de la condensation n'a pu être effectuée complètement, par suite de leur mauvaise solubilité dans le milieu saponifiant.

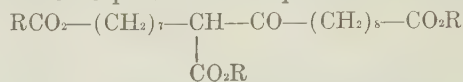
Interprétation des résultats. — La considération du fractionnement opéré sur le produit de condensation montre que les différentes fractions isolées correspondent à des composés polymères de poids moléculaire croissant avec l'indice de réfraction. La considération des caractéristiques des produits de saponification, indice d'acide et poids moléculaire (mesures effectuées par cryométrie dans le benzène sur les fractions de faible poids moléculaire, seules solubles dans le benzène), prouve que nous sommes en présence de diacides.

L'analyse élémentaire de ces diacides confirme la présence de fonctions cétoniques dans la molécule.

Enfin, le phénomène de décarboxylation présente une

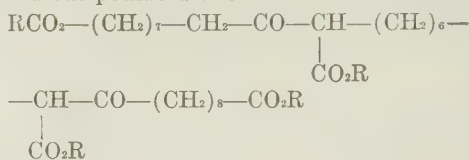
seule explication plausible dans ce cas, qui est le départ d'un groupe carboxylique après saponification d'un β-céto-ester, en raison de l'instabilité des β-céto-acides.

Tous ces résultats indiquent un processus de condensation du sébaçate de diéthyle conforme au mécanisme habituel de réaction des esters en présence d'hydruure de sodium. Elle ne peut conduire qu'à un seul dimère :

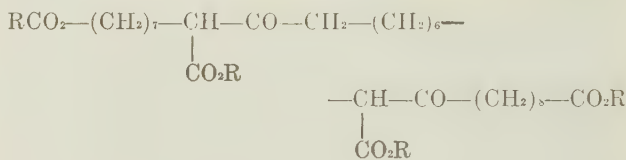


mais, par condensation ultérieure d'une molécule monomère sur une molécule dimère, il y aura formation de plusieurs trimères, différant par la position de la fonction ester substituée dans la chaîne.

Nous pourrions avoir ainsi comme trimères :



ou :



selon l'atome de carbone sur lequel se fixe le sodium intervenant dans la condensation. Il en sera de même pour les produits polycondensés.

Par saponification, les polyesters β-cétoniques isomères conduisent aux mêmes acides polycétoniques, de formule générale :



Etude expérimentale particulière.

27 g de sébaçate d'éthyle (0,1 mole), en solution dans 200 cm³ de xylène, sont chauffés 2 heures à 140°C en présence de 9 g d'alcool absolu (0,2 mole) et 0,3 mole d'hydruure de sodium. Le produit de condensation comprend, après acidification à l'acide acétique dilué :

a) Une fraction en solution xylénique qui, après distillation du xylène, donne 17,5 g d'un liquide jaune orangé très visqueux, d'indice de réfraction $n_D^{25} = 1,4770$, ayant un indice d'acide de 17 et un indice de saponification de 292;

b) Une fraction solide, brune, peu soluble dans le xylène à l'ébullition, vraisemblablement formée de produits fortement condensés. L'étude de cette fraction, en particulier la saponification, n'a pu être menée par suite de son insolubilité dans les solvants usuels.

La chromatographie effectuée sur 3 g ne nous a pas permis d'obtenir un fractionnement satisfaisant des produits peu condensés. Nous avons recueilli :

Eluat hexane :

têtes	n_D^{25}	1,4694	15 %
queues		1,4754	22 %
Eluat benzène		1,4784	22 %
Eluat acide acétique		1,4810	25 %

L'extraction par solvants sélectifs, entreprise sur 12 g, permet de fractionner :

Soluble dans l'hexane	n_D^{25} 1,4620	13 %
Soluble dans un mélange 50 % hexane-50 % benzène	1,4752	25 %
Insoluble dans les solvants précités (soluble dans le benzène et l'acétone)	1,4795	60 %

L'indice de saponification de ces fractions permet de calculer le nombre moyen de motifs monomères condensés, par comparaison avec le tableau des indices théoriques en fonction du degré de polymérisation. Les résultats obtenus sont confirmés de façon excellente par ceux auxquels conduit le calcul du nombre de motifs monomères d'après l'indice d'acide des diacides extraits des produits de saponification.

Indice de réfraction des fractions à 25° C	Indice de saponification	Indice d'acide du diacide	Nombre de motifs monomères
1,4620	337	290	2-3
1,4752	295	122	6-7
1,4795	288	108,5	8

La fraction chromatographiée d'indice $n_D^{25} = 1,4810$, représentant la fraction de condensation maximum obtenue au cours de ces travaux, possède un indice de saponification de 282; les acides extraits, d'indice d'acide 73,3, correspondent à l'enchaînement de 11-12 motifs monomères.

Analyse élémentaire des diacides polycétoniques :

a) Fraction d'indice d'acide = 108,5; P.F. = 140°C.

C = 74,56 % H = 11,27 %.

Calculé pour un nombre de motifs monomères égal à 8 :

C = 74,06 % H = 11,07 %.

b) Fraction d'indice d'acide = 290; P.F. = 108°C.

C = 68,23 % H = 10,02 %.

Calculé pour le dimère :

C = 66,63 % H = 10,01 %.

Calculé pour le trimère :

C = 69,67 % H = 10,44 %.

Le fractionnement des diacides a pu être amélioré par suite de leur différence de solubilité dans les solvants aromatiques.

Nous avons observé l'insolubilité totale dans le benzène des fractions de poids moléculaire moyen supérieur à 1 000, la solubilité à chaud des fractions de plus faible poids moléculaire, et une solubilité faible à froid (1 à 2 g dans 100 cm³ de solvant) des fractions de poids moléculaire 400-500, correspondant à un mélange dimère-trimère.

A la suite de ce second fractionnement, nous avons pu classer approximativement les produits de condensation :

la présence de monomères n'a pas été constatée;

10 % du condensat se composent de dimères et trimères;

10 % contiennent un nombre moyen de motifs monomères de 4-5;

80 % comportent des fractions plus fortement polymérisées.

Etude du composé dimère.

Nous avons cherché, en opérant des condensations moins poussées, à préparer le dimère avec un meilleur rendement, dans l'intention de l'isoler.

Deux condensations ont été effectuées, avec des durées de chauffage de 0 h 40 mn et de 1 h 20 mn, à 140°C.

L'analyse du produit de condensation a permis de séparer de faibles quantités de produit dimère ou trimère (10 à 12 %) et des proportions importantes de fractions fortement condensées : 6 % du produit brut contiennent après 0 h 40 mn un nombre de motifs monomères moyen supérieur à 6. Mais 75 % du sébaçate d'éthyle n'ont pas réagi. Il ne nous a donc pas été possible de préparer le composé dimère avec un rendement satisfaisant en faisant varier la durée de condensation.

Par chromatographie de la fraction condensée de faible poids moléculaire, nous avons pu isoler le dimère :
 $\text{CO}_2\text{H}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}_2\text{H}$

Il présente un indice de réfraction $n_D^{25} = 1,4550$. La saponification (indice de saponification : 362, théorique : 358) conduit à un produit solide, fondant à 120°C, d'indice d'acide 316 (calculé : 327), de poids moléculaire déterminé par cryométrie 345 (calculé : 342). Analyse : calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{34}$: C = 66,63 % H = 10,01 % trouvé : C = 67,12 % H = 9,98 %.

Ces données analytiques justifient les hypothèses émises sur la structure de ce composé.

Nous avons cherché à reprendre cette préparation des diacides cétoniques dimères par une méthode différente. Le comportement des savons dans la condensation de Claisen n'a jamais été signalé. La condensation normalement observée entre des esters résulte de l'élimination d'une molécule d'alcool. Dans le cas des savons, la condensation exigerait, pour des conditions analogues, le départ d'une molécule d'hydroxyde de sodium NaOH. Nous avons donc cherché à opérer la condensation du sel de potassium du sébaçate acide d'éthyle. La molécule devrait se comporter dans la condensation comme un composé ne possédant qu'une fonction ester.

Condensation du sel de potassium du sébaçate acide d'éthyle.

29 g de sébaçate neutre d'éthyle sont saponifiés par la quantité de potasse correspondant à la saponification de la moitié des fonctions ester. Après acidification nous obtenons un mélange de sébaçate neutre, de sébaçate acide d'éthyle et d'acide sébacique. Ce dernier est éliminé par refroidissement de la solution chaude du mélange dans 250 cm³ de chloroforme.

La séparation des deux esters est effectuée par distillation sous vide; nous obtenons 8,5 g d'un produit cristallisé, fondant à 36-37°C, d'indice d'acide 240.

La solution alcoolique du monoester est traitée par la potasse jusqu'à neutralisation; le sel formé est extrait

par distillation de l'alcool, soumis à une dessiccation prolongée sous vide, et broyé au mortier.

Ce corps (10 g) est mis en suspension dans le xylène et chauffé à 140°C en présence de 2 cm³ d'alcool absolu et 2,5 g d'hydruure de sodium. Le dégagement gazeux observé est peu important. Après acidification à l'acide chlorhydrique, la solution xylénique est lavée à l'eau chaude. Les eaux de lavage abandonnent au refroidissement 1,5 g d'acide sébacique.

Le produit brut extrait de la solution xylénique (7,4 g) est saponifié (indice de saponification : 478) et les acides extraits présentent un indice d'acide de 465.

Par lavage à l'eau bouillante et extraction à l'alcool, des fractions importantes d'acide sébacique sont éliminées. Nous isolons 0,5 g d'une poudre blanche fondant à 121-122°C, identique à la fraction diacide cétonique précédemment isolée; indice d'acide : 320.

La condensation des savons du sébacate d'éthyle s'effectue donc difficilement. Elle intervient dans le sens de la formation du dérivé classique de condensation des esters, mais le rendement de la réaction est faible.

Propriétés des diacides α , ω polycétoniques.

Ces diacides, de formule générale :



sont des produits solides, blancs, précipitant de leur solution dans le xylène à l'ébullition sous forme amorphe.

Nous avons mentionné les différences notables de solubilité dans le benzène qu'ils présentent selon leur poids moléculaire.

Les diacides de faible poids moléculaire sont seuls solubles à l'ébullition dans l'alcool.

Les points de fusion augmentent avec le degré de polymérisation. Nous avons observé, pour des mélanges de monomère et de dimère, des points de fusion de 108°C à 115°C. L'acide dimère fond à 122°C. Le point de fusion s'élève à 145°C pour les fractions dont le poids moléculaire atteint 1 500.

Préparation des diacides linéaires saturés α , ω .

Nous avons cherché à effectuer la réduction sélective des fonctions cétoniques des diacides polycétoniques.

La réaction de Clemmensen, qui consiste à réduire les composés cétoniques par l'hydrogène naissant (action de l'acide chlorhydrique sur le zinc amalgamé), a été sans effet sur les diacides polycétoniques, en raison de leur insolubilité. Nous avons modifié les conditions expérimentales en opérant l'attaque du zinc par l'acide chlorhydrique en solution dans l'alcool absolu, les diacides étant mis en solution dans le xylène.

Le zinc amalgamé est préparé en agitant 20 g de zinc en limaille avec 1,6 g de chlorure mercurique, en solution additionnée de 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré.

20 cm³ d'alcool chlorhydrique 4 N sont ajoutés au zinc amalgamé après décantation de la solution aqueuse, ainsi que 6,25 g d'acides polycétoniques en solution dans 10 cm³ de xylène (indice d'acide : 135, point de fusion : 134°C, poids moléculaire moyen : 800).

La solution des diacides est chauffée à la température d'ébullition du solvant. Pendant la réaction on maintient un dégagement d'hydrogène violent. On ajoute 10 cm³ d'alcool chlorhydrique toutes les quatre heures.

A 20 heures de traitement, les acides sont estérifiés totalement par l'alcool éthylique. Les esters extraits de leur solution dans le xylène sont saponifiés par la potasse alcoolique. Après extraction, les acides sont recristallisés dans le benzène.

Nous obtenons 4,27 g d'acides solides ayant un point de fusion de 110-111°C.

Analyse :

— diacides polycétoniques de départ :

$$\text{C} = 72,25 \% \quad \text{H} = 10,95 \%$$

(Ceci correspond à des diacides de formule brute $\text{C}_{46}\text{O}_8\text{H}_{82}$, dont le degré de polymérisation moyen est 5; la réduction totale des fonctions cétoniques doit conduire au diacide $\text{C}_{46}\text{O}_4\text{H}_{80}$.)

— produit de réduction : $\text{C} = 75,76 \% \quad \text{H} = 11,96 \%$
calculé pour $\text{C}_{46}\text{O}_4\text{H}_{80}$: $\text{C} = 78,13 \% \quad \text{H} = 12,80 \%$.

L'analyse élémentaire indique donc la réduction des deux tiers des fonctions cétoniques.

Le traitement de réduction est repris, suivant un mode opératoire identique au précédent. Nous obtenons 3,12 g d'acides, point de fusion 91-92°C. Analyse :

$$\text{C} = 77,52 \% \quad \text{H} = 12,55 \%$$

Ces résultats mettent en évidence la possibilité de préparer des diacides aliphatiques linéaires α , ω de poids moléculaire élevé. Le rendement observé est de l'ordre de 50 %.

Polycondensation de diacides linéaires de poids moléculaire élevé avec l'hexaméthylène diamine.

Mode opératoire. — La quantité théorique d'hexaméthylène diamine, calculée d'après l'indice d'acide du diacide, est ajoutée à ce dernier. Le mélange est d'abord chauffé lentement pendant une heure jusqu'à 140-160°C, de manière à réaliser la fusion et à permettre la formation des sels d'ammonium correspondants. Un système de condensation des vapeurs permet d'éviter les pertes d'hexaméthylène diamine par distillation.

La température est alors élevée à 250°C, sous vide, et maintenue pendant 5 à 8 heures, jusqu'à cessation du dégagement gazeux dû au départ d'eau.

Des prises d'essais sont effectuées en cours d'opération.

Acide sébacique. — 4,04 g d'acide sébacique sont condensés avec 2,32 g de la diamine et traités 6 heures à 250°C.

Le polyamide obtenu fond à 215°C. Il est soluble dans le métacrésol. Il est insoluble dans les solvants usuels.

Diacides polycétoniques de poids moléculaire élevé. — Le diacide (indice d'acide : 108,5; point de fusion : 140°C; poids moléculaire moyen : 1 000) est ajouté à la diamine. La fusion du mélange est réalisée à 140-150°C, puis le mélange se prend rapidement en masse à cette température.

L'élévation de la température à 250°C ne permet pas de réaliser la fusion. Le produit brunit fortement. Nous observons au cours du chauffage une diminution de l'élasticité du produit. Le produit final gonfle, sans solubilité totale, dans le métacrésol.

Avec les diacides cétoniques de poids moléculaire plus faible (400), la fusion avec l'hexaméthylène diamine peut être réalisée. Nous observons de nouveau la prise en masse du polyamide après une heure de traitement à 250°C.

Le produit devient et reste infusible bien que la température ait été portée à 300°C pendant quelques minutes. Le produit final, infusible avant décomposition, est très élastique.

Diacides cétoniques de poids moléculaire peu élevé. — La polycondensation est effectuée avec un mélange d'acide sébacique et d'acides cétoniques faiblement polymérisés (indice d'acide du mélange : 463).

La polycondensation peut alors être conduite normalement. Les résines obtenues, peu colorées, ont un point de fusion de 195°C. Elles sont solubles dans le métacrésol.

Diacides obtenus par réduction des diacides polycétoniques. — Les diacides α , ω de poids moléculaire élevé (moyen : 800) forment avec l'hexaméthylène diamine des produits de condensation d'aspect analogue à ceux obtenus avec l'acide sébacique, solubles dans le métacrésol, présentant un point de fusion de 145°C.

Nature des produits de condensation. — Il résulte des condensations effectuées que l'accumulation des fonctions cétoniques dans la molécule de diacide amène la formation d'un réseau tridimensionnel dans les produits de condensation avec l'hexaméthylène diamine.

CONCLUSION

Ce travail a permis d'étendre au domaine macromoléculaire la condensation β -cétonique des diesters aliphatiques, après l'avoir mise au point pour les esters d'acides non saturés de poids moléculaire élevé.

Parmi les nombreux catalyseurs possibles, nous avons retenu l'éthylate de sodium. Toutefois, son utilisation pour les cas envisagés nécessite une mise en œuvre particulière. Elle consiste à préparer l'éthylate à partir de l'hydrure de sodium. Un excès de ce dernier doit subsister pour la marche normale de la réaction.

Nous avons montré qu'il était possible d'obtenir par cette méthode :

1° Des esters β -cétoniques

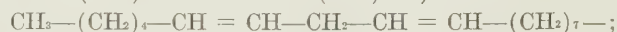
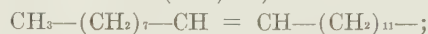
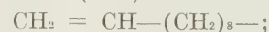
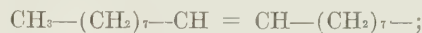


d'acides saturés à poids moléculaire relativement élevé, assez mal décrits jusqu'ici; R représente le radical $CH_2-(CH_2)_n-$.

2° Des esters β -cétoniques

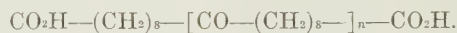


d'acides non saturés et même diéniques, qui n'avaient jamais été préparés. R' est l'un des radicaux suivants :



3° Des cétones symétriques $R'-CO-R'$, à poids moléculaire élevé, saturées ou non, avec un rendement excellent, tout en respectant l'isométrie cis-trans. Certaines étaient demeurées inaccessibles par les méthodes classiques.

4° Des diacides polycétoniques, non décrits, lorsque la condensation porte sur des diesters inaptes à se cycliser, comme le sébâte de diéthyle. Leur formule est :



5° Des diacides linéaires α , ω , résultant de la réduction de Clemmensen sur ces polycétodiacides.

Certains des composés préparés présentent un intérêt direct en chimie macromoléculaire.

L'accumulation des doubles liaisons dans une seule molécule amène des propriétés de polymérisation et d'autoxypolymérisation intéressantes, dans le cas des β -céto-esters et des cétones dérivant d'acides polyéniques. Les polymères obtenus sont tridimensionnels, ce qui laisserait supposer un mécanisme de condensation propre à ces composés, venant s'ajouter aux phénomènes de polymérisation observés avec les huiles siccatives.

Nous avons également opéré des réactions de condensation mixte entre esters éthyliques et triesters glycériques des mêmes groupes d'acides. Les réactions sont alors particulièrement complexes, mais nous avons pu, dans un cas, mettre en évidence le triester glycérique d'un β -céto-acide. Cette structure renforce considérablement la fonctionnalité de la molécule, se répercutant sur les facilités de polymérisation ultérieure.

Nous avons enfin préparé des polycétodiacides non décrits, dont les poids moléculaires, variables suivant les conditions opératoires, sont élevés. Leur condensation avec l'hexaméthylène diamine donne naissance à des polyamides souples tridimensionnels. Nous avons obtenu des polyamides fusibles en faisant appel aux diacides nouveaux provenant de la réduction complète des fonctions cétoniques de ces polycétodiacides.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HANSLEY ; Br. amér., n° 2 361 027, 1944.
- [2] HAUSER et HUDSON ; *Organic Reactions*, 1947, 4, 266.
- [3] ROBERTS et MAC ELVAIN ; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2007.
- [4] BRIESE et MAC ELVAIN ; *J. Amer. Chem. Soc.* 1933, 55, 1697.
- [5] MAC ALLER et HORWIN ; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, 68, 2404.
- [6] SPIELMAN et SCHMIDT ; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2009.
- [7] HANSLEY ; Br. amér., n° 2 158 071, 1936.
- [8] HUDSON et HAUSER ; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 3156.
- [9] FROESCH et HARLASS ; *Monatsh.* 1932, 59, 294.
- [10] DIECKMANN ; *Ann.* 1901, 51, 317.
- [11] EASTEARFIELD et TAYLOR ; *J. Amer. Soc. Chem. Soc.*, 1911, 99, 2298.
- [12] BREUER et WEINMANN ; *Monatsh.*, 1935, 67, 42.
- [13] CLEMMENSEN ; *Ber.*, 1913, 46, 1841.
- [14] RUZICKA ; *Helvet. Chim. Acta*, 1926, 9, 389 ; 1928, 11, 670.

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

“ Les polymères isotactiques ”.

VU ET APPROUVÉ

Paris, le 9 Juin 1956,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris

JEAN SARRAILH.

